

PCT

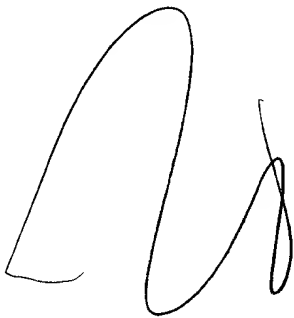
WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

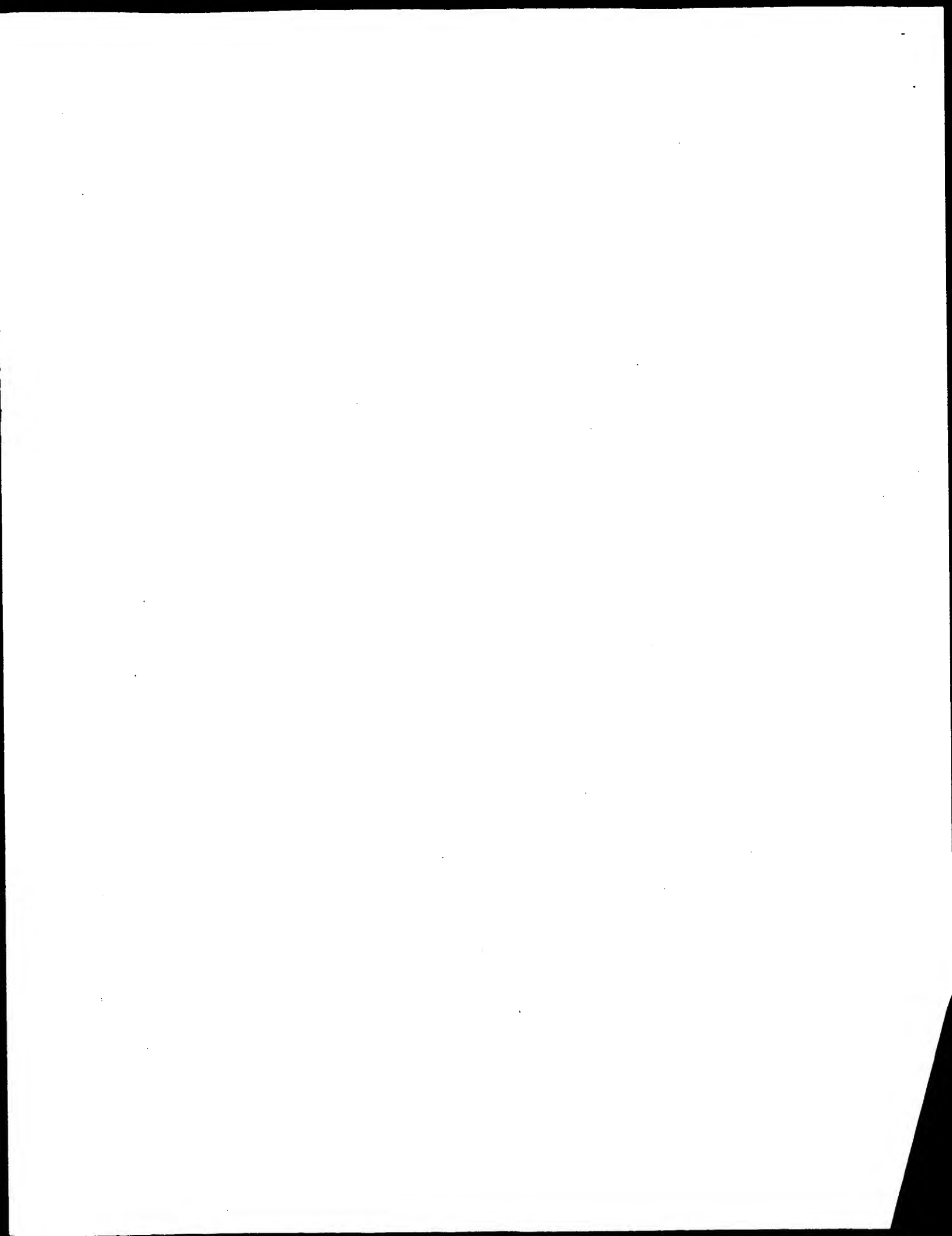


INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08L 53/02, 23/02		A1	(11) International Publication Number: WO 98/01505
			(43) International Publication Date: 15 January 1998 (15.01.98)
(21) International Application Number: PCT/EP97/03575		(81) Designated States: BR, CA, CN, JP, KR, MX, TR, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) International Filing Date: 2 July 1997 (02.07.97)			
(30) Priority Data: 08/675,637 3 July 1996 (03.07.96) US		Published With international search report.	
(71) Applicant: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).			
(72) Inventors: DJIAUW, Lie, Khong; 15858 Signal Creek, Houston, TX 77095 (US). MODIC, Michael, John; 13131 Fallsview Lane, No.425, Houston, TX 77077 (US).			
(54) Title: HIGH 1,2-CONTENT THERMOPLASTIC ELASTOMER OIL POLYOLEFIN COMPOSITION			
(57) Abstract			
<p>The present invention relates to a thermoplastic elastomeric composition comprising: a base composition comprising: (i) 15 to 60 weight percent of a block copolymer having at least two polymerized monovinyl aromatic endblocks, each having a molecular weight of at least 20,000, and a midblock of hydrogenated polymerized butadiene wherein at least 51 mole percent of said butadiene has polymerized at the 1,2-position, and wherein said block copolymer has a molecular weight of at least 130,000, (ii) 5 to 80 weight percent of a paraffinic oil, and (iii) 5 to 25 weight percent of a crystalline polyolefin having a crystallinity of at least 50 %. The present invention further relates to a process for preparing a thermoplastic elastomeric composition and to articles containing the thermoplastic elastomeric composition.</p>			

5.05 high (H)
6.08 20-483F 25-35

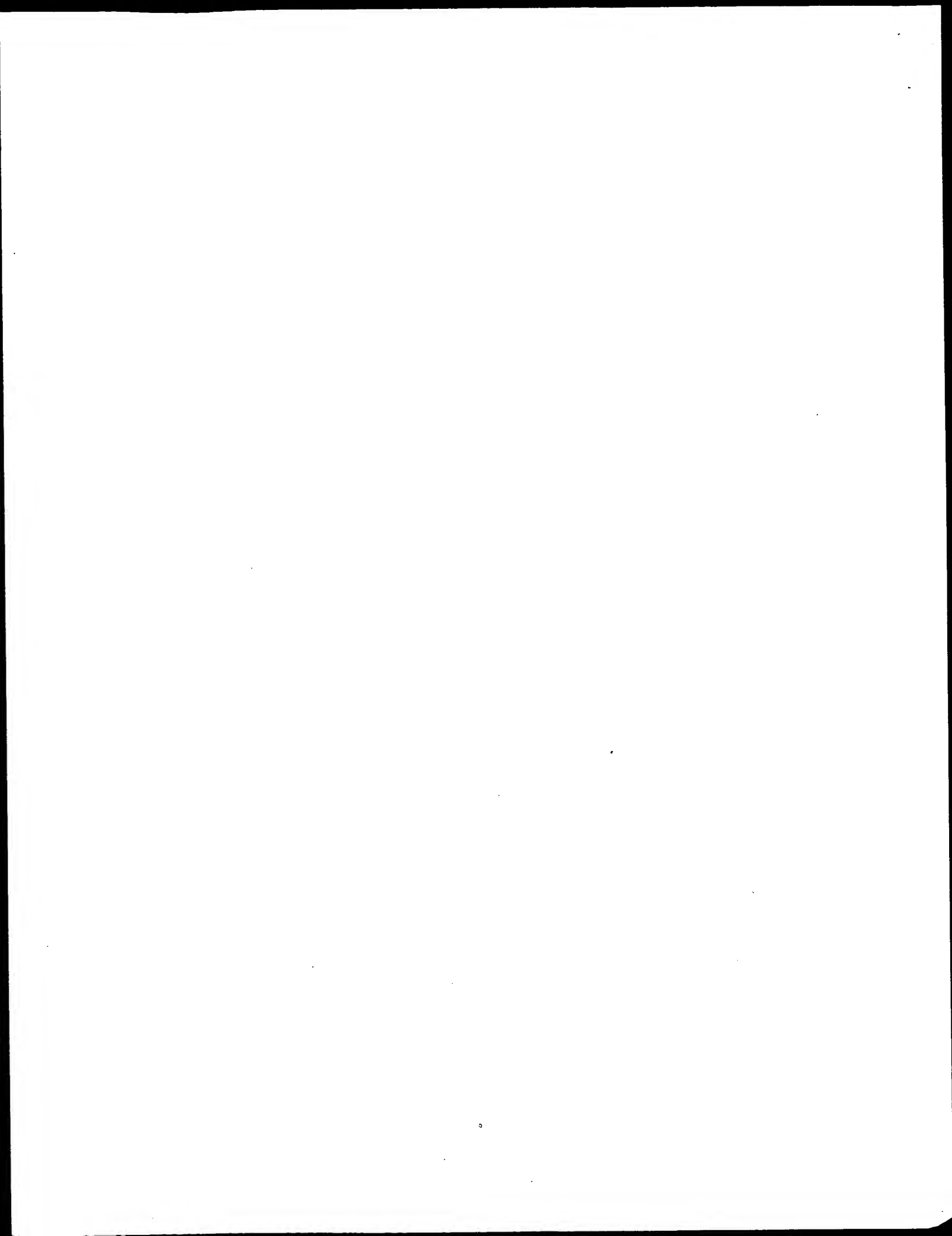




FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						



HIGH 1,2-CONTENT THERMOPLASTIC
ELASTOMER/OIL/POLYOLEFIN COMPOSITION

This invention relates to thermoplastic elastomer compositions containing a block copolymer, oil and a polyolefin; to a process for preparing thermoplastic elastomer compositions; and to articles containing thermoplastic elastomer compositions.

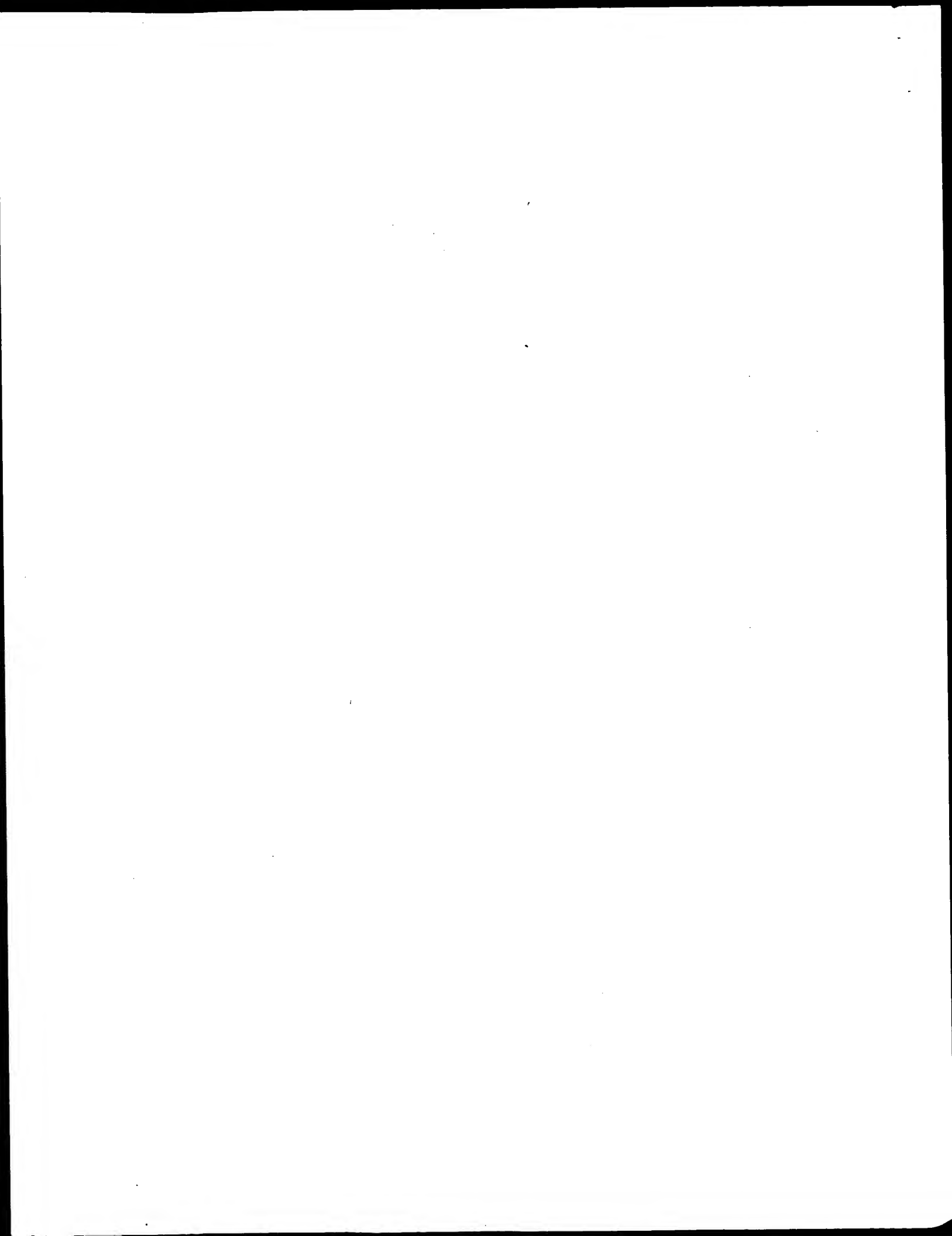
It is well known to incorporate olefin polymers into thermoplastic elastomer compositions to improve processability and to otherwise enhance the mechanical and chemical properties. For instance, high melting olefin polymers such as polypropylene improve the upper service temperature and ozone resistance of the compositions. It is also known to use paraffinic oils, alone or in combination with olefin polymers, to soften thermoplastic elastomer compositions and also to improve processability. However, increasing the amount of oil is a limited option because, at high oil levels, oil migration occurs which results in surface tackiness.

In many utilities, however, greater softness would be desirable.

It is an object of this invention to provide thermoplastic elastomer compositions having greater softness; and

It is yet a further object of this invention to provide thermoplastic elastomer compositions with lower hardness and improved melt flow without an increase in the amount of oil.

Now, surprisingly, thermoplastic elastomer compositions have been found having a greater softness, lower hardness, improved melt flow and/or other advantages with respect to known thermoplastic elastomer



- 2 -

compositions. Therefore, the present invention relates to a thermoplastic elastomer composition comprising:

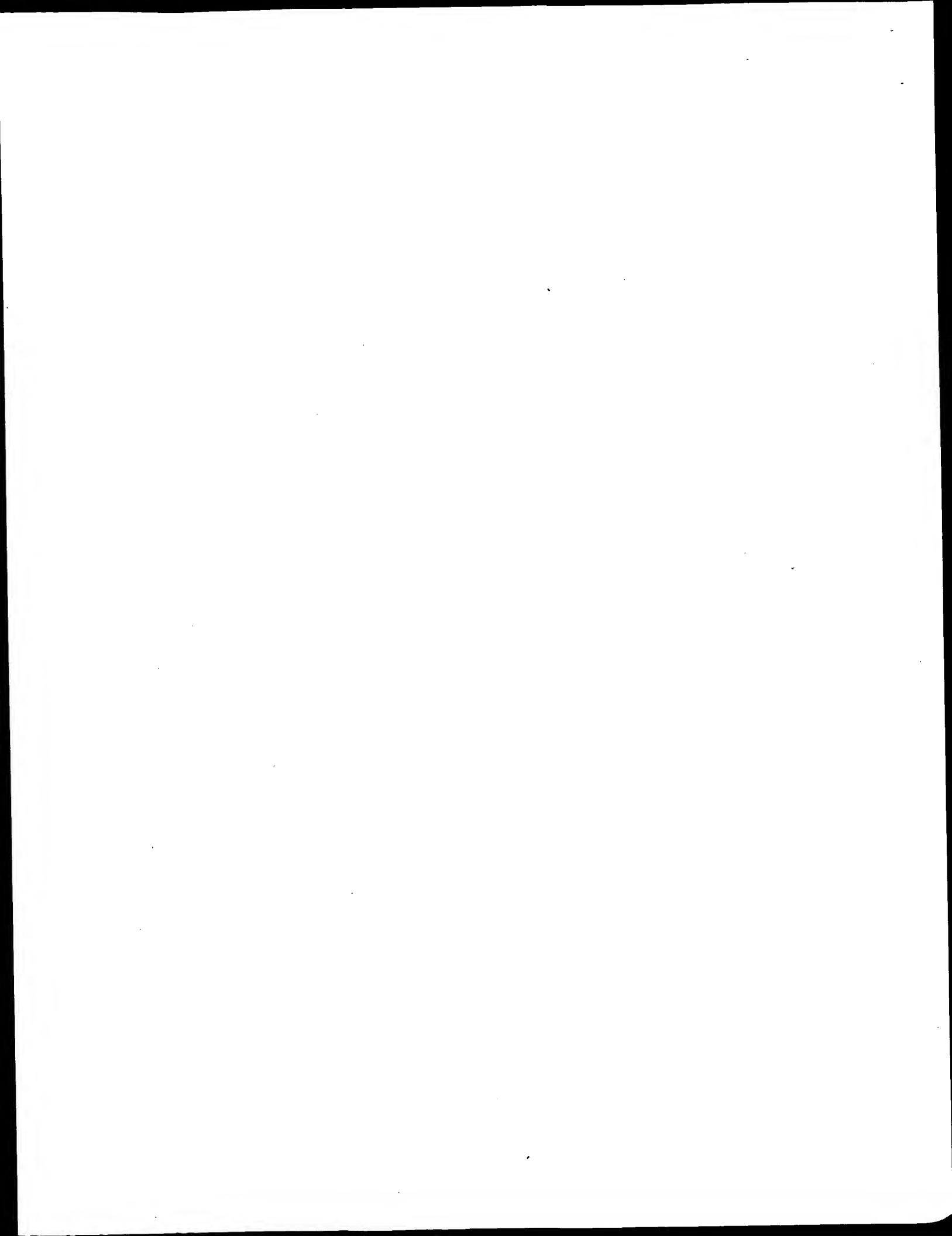
a base composition comprising:

- 5 (i) 15 to 60 weight percent of a block copolymer having at least two polymerized monovinyl aromatic endblocks, each having a molecular weight of at least 20,000, and a midblock of hydrogenated polymerized butadiene wherein at least 51 mole percent of said butadiene has
10 polymerized at the 1,2-position, and wherein said block copolymer has a molecular weight of at least 130,000,
- (ii) 5 to 80 weight percent of a paraffinic oil,
and
- 15 (iii) 5 to 25 weight percent of a crystalline polyolefin having a crystallinity of at least 50%.

Surprisingly, it has been found that the use of high 1,2-addition (high vinyl) thermoplastic elastomer in a rubber/oil/polyolefin composition results in
20 greater softness as compared with similar compositions using elastomers where the 1,2-addition is in the usual 18 to 50 mole percent range. Furthermore, these novel compositions also have improved processability and better elastic properties as measured by, for instance,
25 by compression set.

Thermoplastic Elastomer

By thermoplastic elastomer is meant a block copolymer having at least two end-blocks A made of polymerized monovinyl aromatic compound, thus giving a
30 glassy, (Resinous) aromatic segment, and a mid-block B made up at least predominantly of polymerized 1,3-butadiene monomer, thus giving an amorphous elastomeric segment. The copolymers can be linear, A-B-A, radial, (A-B)_nX, or mixtures thereof. Some A-B diblock polymer
35 can be present but preferably at least 70 weight percent



- 3 -

of the block copolymer is A-B-A or radial (or otherwise branched so as to have 2 or more terminal (resinous) A blocks per molecule) so as to impart strength. Generally, 80 to 100 weight percent of the block

5 copolymer has 2 or more terminal resinous blocks per molecule and it is preferred to have essentially no diblock. In the above radial formula the n is an integer of at least 3, generally 3 to 50, more generally 6 to 13, and the X is the remnant of a coupling agent.

10 The A-B-A compositions can be made by either sequential polymerization or coupling. In the sequential polymerization technique, the monovinyl aromatic monomer is first introduced to produce an aromatic block followed by the introduction of the

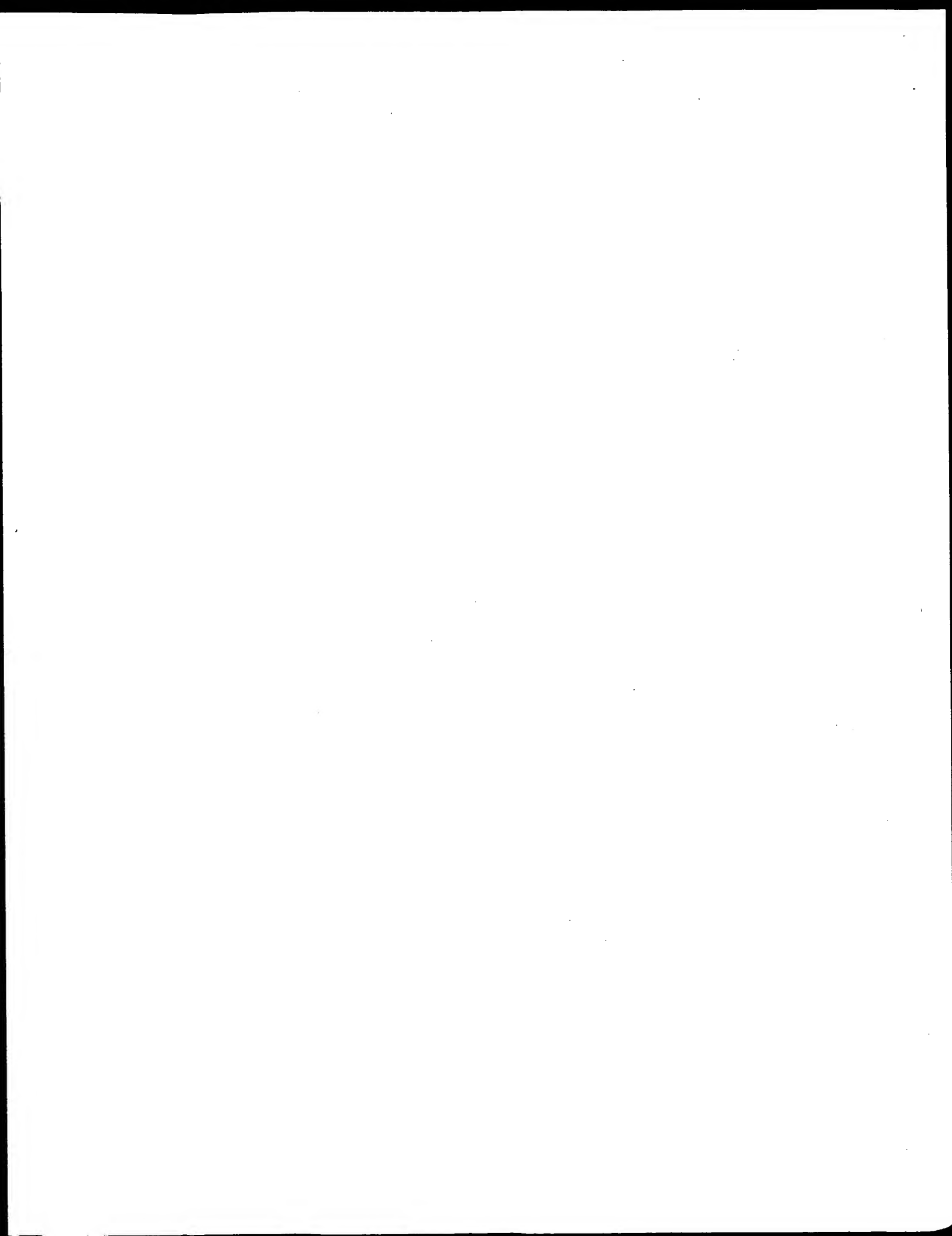
15 butadiene monomer to produce the rubbery midblock followed by additional monovinyl aromatic compound to produce the other terminal aromatic block. This is broadly disclosed in U.S. 3,231,635. The production of such polymers and also radial polymers is broadly

20 disclosed in U.S. 5,194,530. Another patent broadly disclosing the anionic polymerization of thermoplastic elastomers using an organo alkali metal initiator is U.S. 4,764,572.

25 It is well known in the art to drive the polymerization toward the 1,2-addition of butadiene. Broadly, this can be done by utilizing an organic polar compound such as an ether, including cyclic ethers, polyethers and thioethers or an amine including

30 secondary and tertiary amines. Preferred are chelating ethers and amines. By chelating ether is meant an ether having more than one oxygen as exemplified by the formula $R(OR')_m(OR'')_oOR$ where each R is individually selected from 1 to 8, preferably 2 to 3, carbon atom

35 alkyl radicals; R' and R'' are individually selected from 1 to 6, preferably 2 to 3, carbon atom alkylene

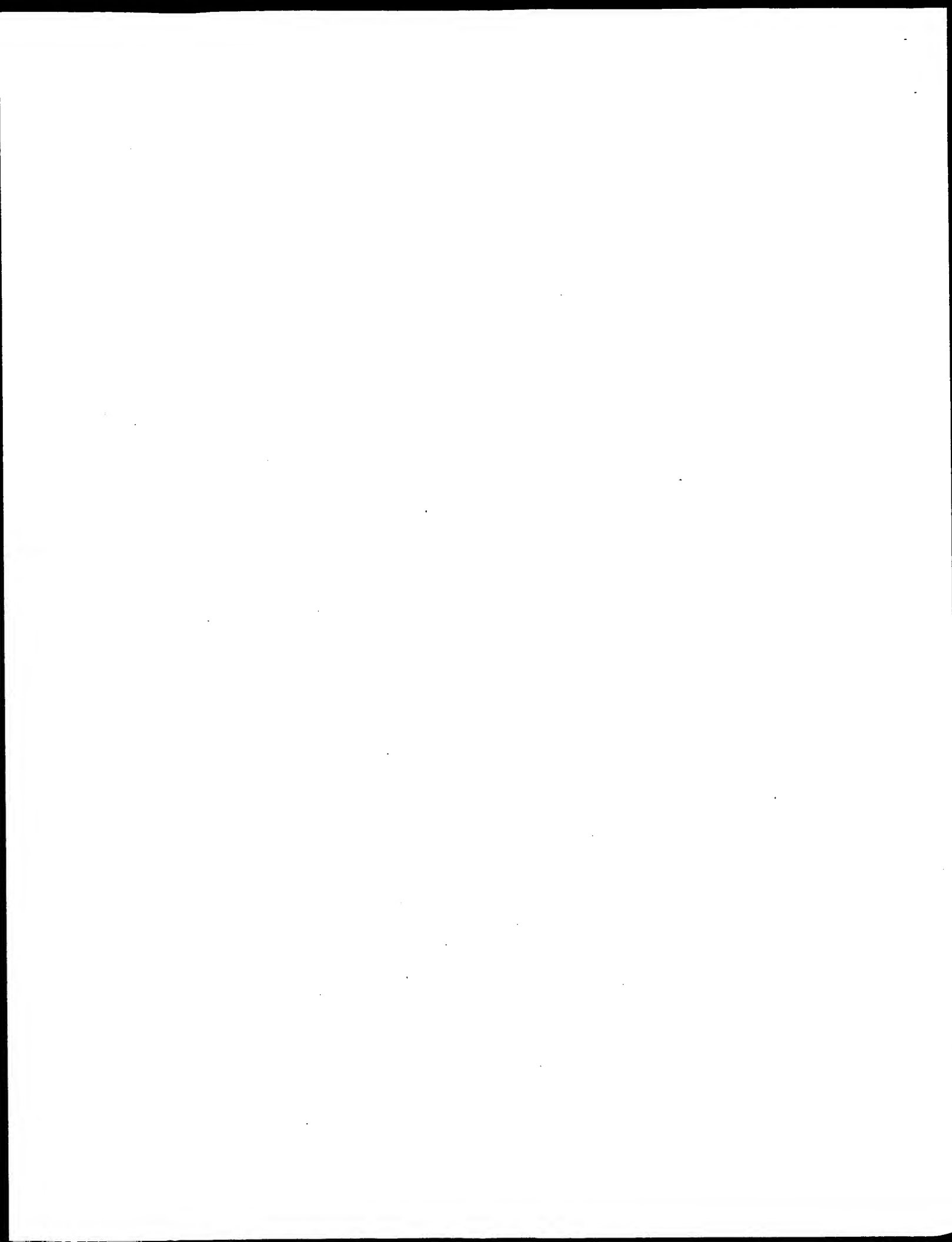


- 4 -

radicals; and m and o are independently selected integers of 1-3, preferably 1-2. One of m or o can be zero. Examples of preferred ethers include diethoxypropane, 1,2-dioxyethane (dioxo) and 1,2-dimethoxyethane (glyme). Other suitable materials include CH₃-OCH₂-CH₂-OCH₂-CH₂-OCH₃ (diglyme) and CH₃-CH₂-OCH₂-CH₂-OCH₂-CH₂-OCH₂-CH₃. By chelating amine is meant an amine having more than 1 nitrogen such as N,N,N',N'-tetramethylethylene diamine. Monoamines are operable but less preferred. Less preferred also (but still operable) are straight chain and cyclic monoethers such as dimethylether, diethylether, anisole, and tetrahydrofuran.

This microstructure promoter is used in an amount of at least 0.1 moles per mole of organo alkalimetal initiator, such as an organo lithium initiator, preferably 1-50, more preferably 2-25, moles of promoter per mole of the initiator. Alternatively, the concentration can be expressed in parts per million by weight based on the total weight of solvent and monomer. Based on this criteria from 10 parts per million to about 1 weight percent, preferably 100 parts per million to 2000 parts per million are used. This can vary widely, however, since extremely small amounts of some of the preferred promoters are very effective. At the other extreme, particularly with less effective promoters, the promoter itself can be the solvent. Again, these techniques are well known in the art, disclosed for instance in U.S. 3,686,366, U.S. 3,700,748 and U.S. 5,194,535.

The resulting 1,2-vinyl content for the polymers useful in this invention is at least 51 mole percent, preferably at most 90, more preferably at least 56, even more preferably 65-90, most preferably 65-80 mole percent.



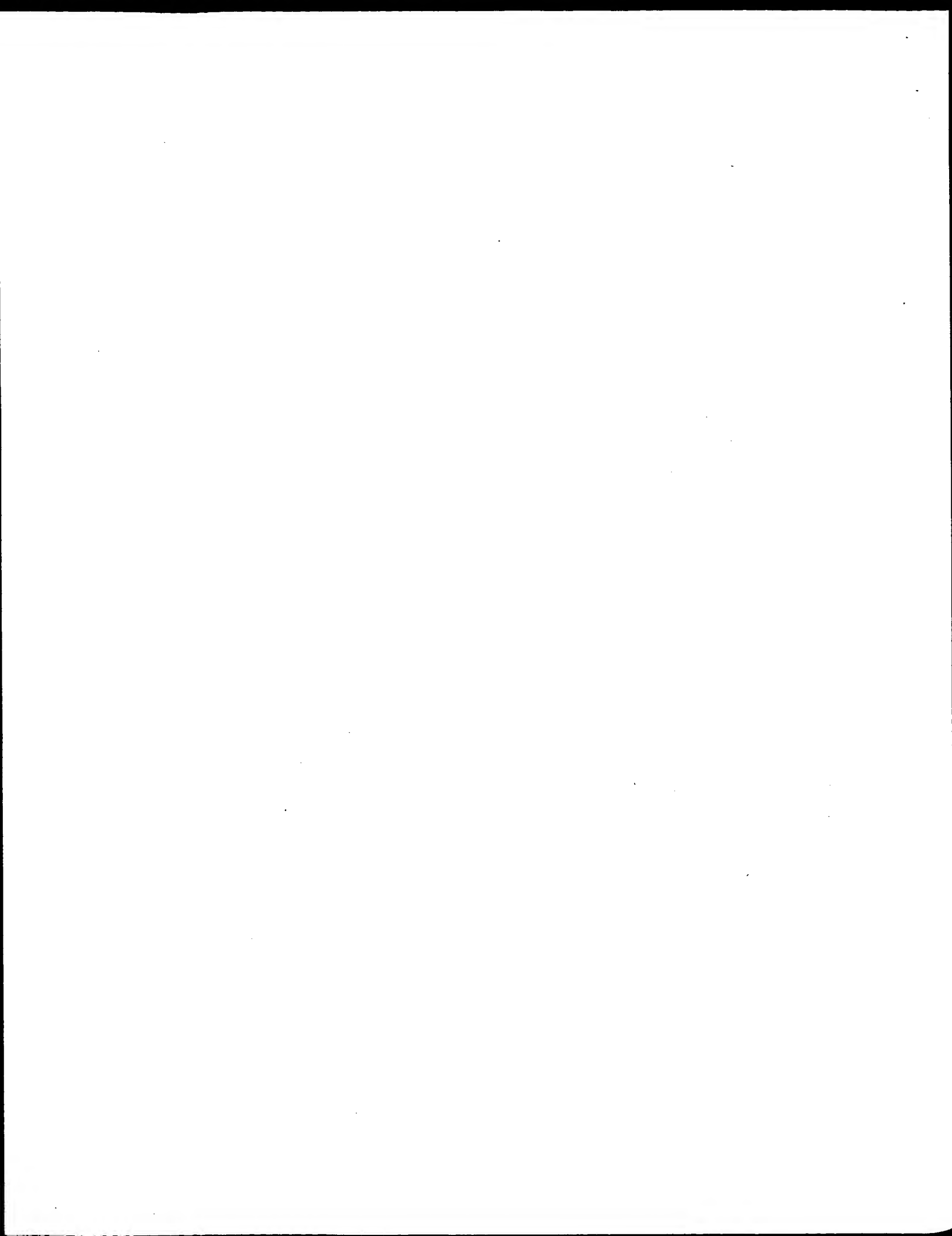
- 5 -

5 The thermoplastic elastomer as it is actually used in this invention is hydrogenated and hence there is little or no vinyl unsaturation left. Nonetheless, it is still a high 1,2 addition polymer (from a high vinyl precursor). Even the hydrogenated product is typically referred to as "high vinyl" because of its origin.

10 The thermoplastic elastomers utilized in the compositions of this invention are selectively hydrogenated so as to remove most of the vinyl unsaturation and any ethylenic unsaturation in the polymer backbone from the monomer which did not polymerize in the 1,2 manner. By selective hydrogenation is meant that the aliphatic unsaturation is significantly removed while leaving unaffected most of the aromatic unsaturation. Suitable known catalysts for accomplishing this include nickel compounds in combination with a reducing agent such as an aluminum alkyl. Hydrogenation is taught in U.S. Patent 15 3,634,549, U.S. 3,670,054, U.S. 3,700,633 and Re 27,145.

20 Each individual aromatic endblock must have a molecular weight of at least 20,000. Preferably the endblocks have a molecular weight within the range of 20,000 to 50,000, more preferably 25,000 to 40,000, most preferably 25,000 to 37,000.

25 The thermoplastic elastomers utilized in this invention have a total molecular weight which is relatively high compared with thermoplastic elastomers in general. The molecular weight is at least 130,000. For linear A-B-A polymers, the molecular weight will generally be within the range of 150,000 to 300,000. 30 Actually, the upper limit is dictated by viscosity considerations and can be as high as can be tolerated and still be processable. The most preferred molecular weight for linear A-B-A polymers is 180,000 to 250,000. 35 With radial polymers, the molecular weight can be much



- 6 -

higher since these polymers have a lower viscosity for a given total molecular weight. Thus, for radial polymers the molecular weight generally will be in the range of 130,000 to 1 million, preferably 130,000 to 500,000.

5 The total monovinyl aromatic content of the block copolymer will generally be within the range of 20 to 48 weight percent based on the total weight of the block copolymer, preferably 22 to 45, more preferably 25 to 35 weight percent. The upper limit is set by the maximum
10 which can be tolerated such that the material is still elastomeric as opposed to resinous. At about 50 weight percent and higher the material is resinous. Below 20 weight percent, the oil retention in the thermoplastic elastomer composition is rather poor (initially or after
15 ageing) at high oil content.

 Since the block copolymers utilized in this invention are hydrogenated to remove the aliphatic unsaturation as noted hereinabove, they can be viewed as S-EB-S polymers, the S referring to the monovinyl
20 aromatic, generally styrene, endblocks. The EB represents ethylene/butylene which is the structure resulting from the hydrogenation of polymerized 1,3-butadiene.

Oil

25 The oil is one which is compatible with the elastomeric mid-block segment of the elastomeric block copolymer and which does not tend to go into the aromatic endblock portions to any significant degree. Thus, the oils can be viewed as paraffinic. Paraffinic
30 oils which may be used in the elastomeric composition should be capable of being melt processed with other components of the elastomeric composition without degrading. Particularly important is the ability of the final composition to be melt extruded. An exemplary
35 paraffinic oil is a white mineral oil available under



- 7 -

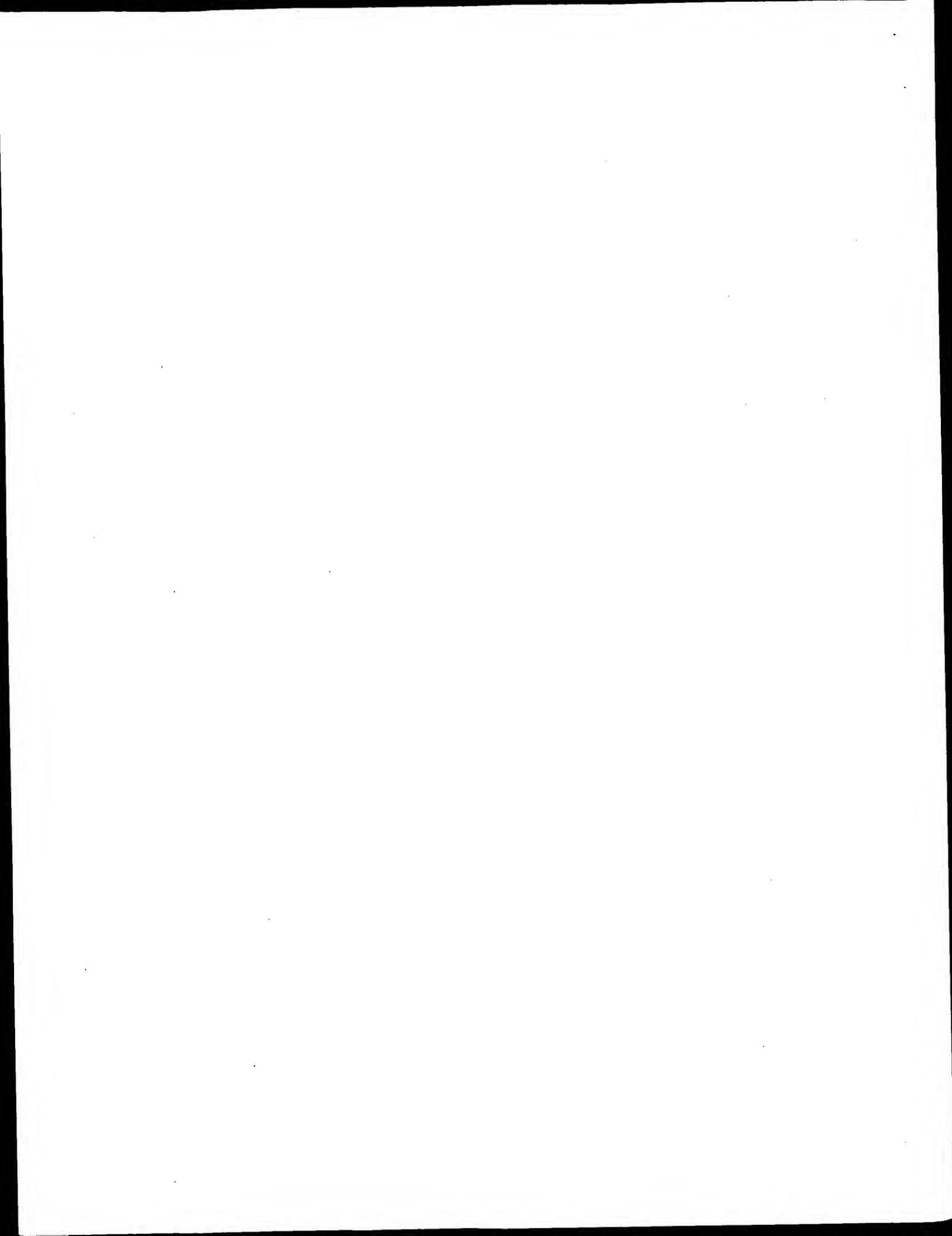
the trade designation DRAKEOL 34 from the Pennzoil Company, Pennreco Division. DRAKEOL 34 has a specific gravity of 0.864-0.878 at 15.6°C (60°F), a flashpoint of 237.8°C (460°F), and a viscosity of 0.8-0.9^{cm²/sec} (370-420 SUS) at 37.8°C (100°F).

Polyolefin

The polyolefins utilized in this invention are crystalline polyolefins. That is, polyolefins having a crystallinity of at least 50% (i.e. at least 50 weight percent is crystalline). Crystallinity of polyolefins can be calculated using information on the heat loss (energy/mass x delta temperature) of melting obtained from differential scanning calorimetry and the referenced value of heat of fusion (energy/delta temperature) for a known single crystal (i.e. 100% crystallinity) of the polyolefin. Most preferred are high density polyethylene, which has a crystallinity of 80 to 90%, and crystalline polypropylene, the crystalline polypropylene being most preferred in many applications because of the improved high temperature properties it imparts. Other suitable polyolefins include polybutene, ethylene/higher α -olefin copolymers, propylene copolymers and butylene copolymers or mixtures of any of the above-described polyolefins. Most preferred is an injection molding grade crystalline polypropylene such as Polypropylene 5A15 homopolymer (melt flow rate 5g/10 min., from Shell Chemical Co.).

Compounding

The thermoplastic elastomer compositions of this invention may be viewed as comprising a hydrocarbon component made up of the elastomeric block copolymer, the paraffinic oil and the crystalline polyolefin. To this hydrocarbon component can be added other ingredients such as typically found in elastomeric compositions.



Other ingredients which do not affect the essential elastomeric characteristics of the composition may be present including pigments, fragrances, stabilizers, flame retardants, surfactants, waxes, flow promoters, solvents, and materials added to enhance processability and pellet handling of the composition. The compositions can also contain 5 to 40 weight percent based on the weight of hydrocarbon component of a filler such as a hard inorganic mineral filler.

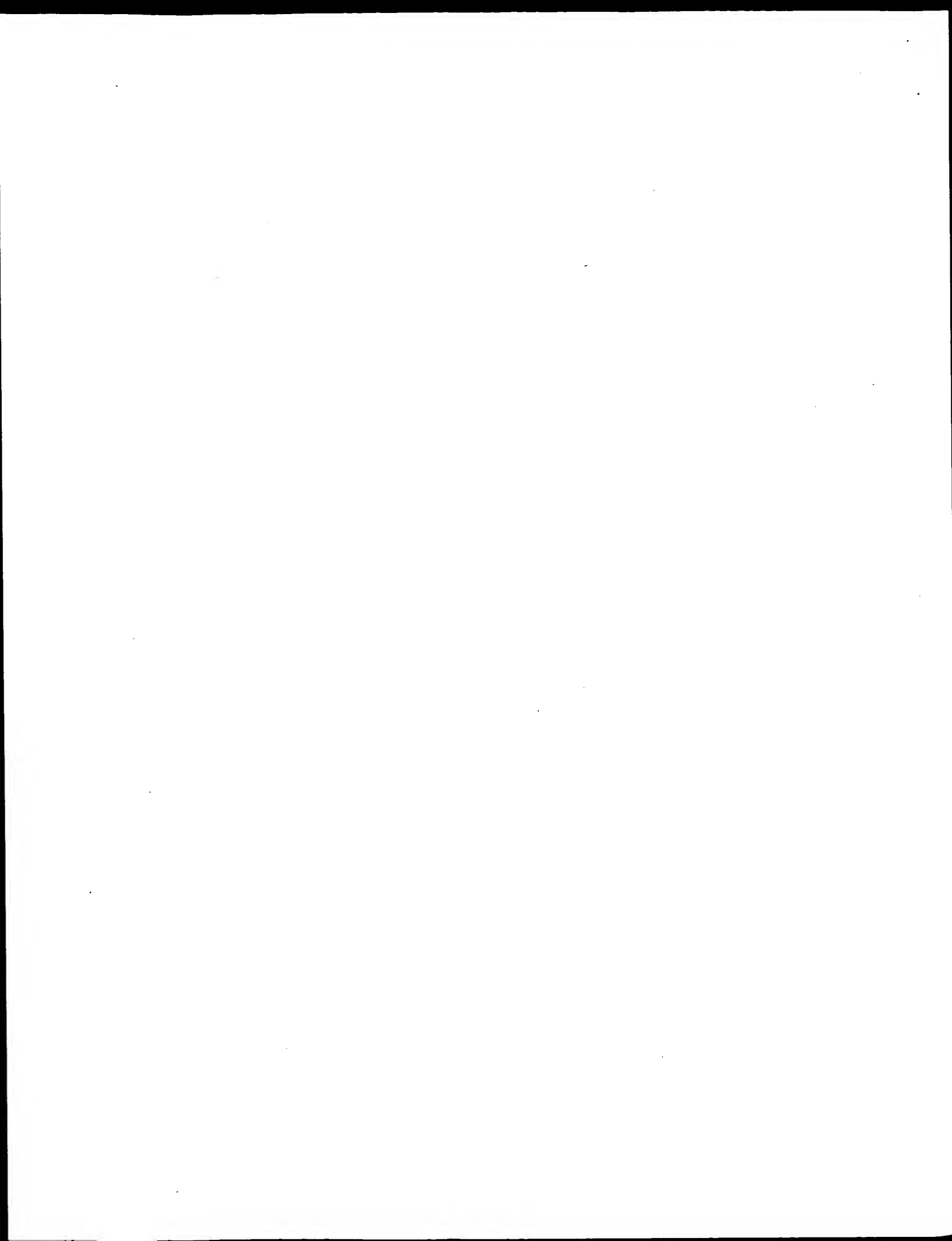
The stabilizer can be any conventional stabilizer or stabilizer system and is frequently simply an antioxidant such as a hindered phenol, alone or in combination with a thiosynergist. Particularly preferred is IRGANOX 1010® alone or in combination with a thiosynergist such as DLTDP. IRGANOX 1010® is tetrakis[methylene(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)] methane. DLTDP is dilaurylthiodipropionate. Suitable stabilizers are shown in U.S. 5,149,741 and U.S. 4,835,200. More volatile materials such as 2,6-di-*tert*-butylphenol are less preferred because of the volatility.

The stabilizer is generally present in an amount within the range of 0.01 to 4, preferably 0.5 to 1 weight percent based on the weight of the base composition.

The compositions of this invention may be thought of in terms of

- (A) a base composition comprising
 - (i) the elastomeric block copolymer,
 - (ii) the oil,
 - (iii) the crystalline polyolefin, and
- (B) any other ingredients.

The base composition comprises 15 to 60 weight percent of the hydrogenated high 1,2 elastomeric block copolymer; 5 to 80, preferably 25 to 60, more preferably



- 9 -

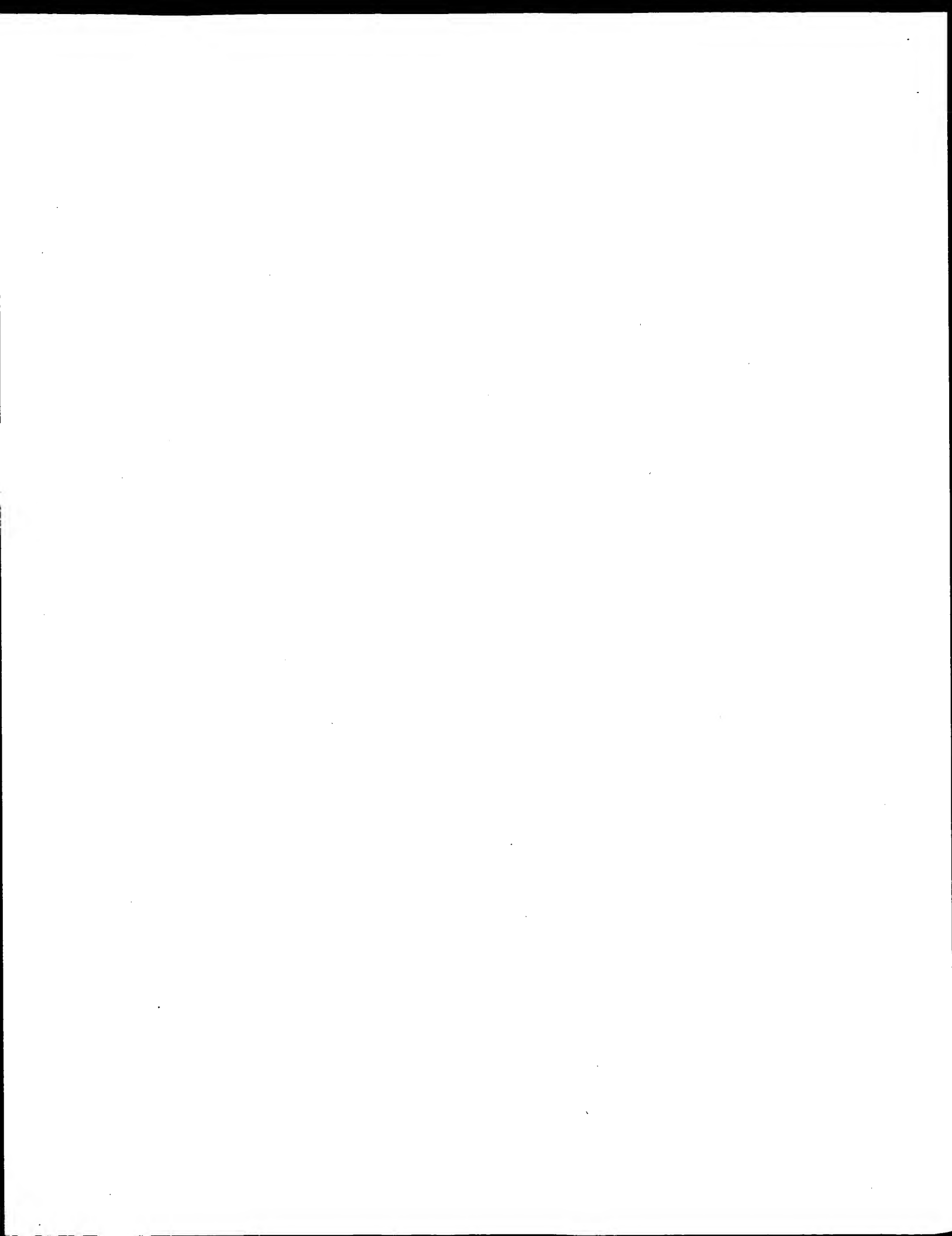
35 to 60 weight percent of said paraffinic oils; and 5 to 25, preferably 5 to 20, more preferably 5 to 15, most probably 10 to 15 weight percent of the crystalline polyolefin. The base composition preferably comprises up to 55, more preferably up to 50, even more preferably up to 45 weight percent of the block copolymer. Preferably, the base composition comprises at least 25 weight percent of the block copolymer. All of the percentages are based on the total weight of the base composition, i.e. the block copolymer, oil and polyolefin.

The ingredients preferably are compounded by contacting the block copolymer with the oil and allowing time for the oil to be absorbed into the copolymer. Generally, the copolymer will absorb the oil to the appearance of dryness. Thereafter the oil/block copolymer composition is generally dry blended in a tumble blender with the polyolefin and antioxidant after which the blend is rendered molten and extruded.

According to a further aspect, the present invention relates to a process for preparing a thermoplastic elastomer composition, comprising:

combining a block copolymer with a paraffinic oil, said block copolymer having at least two polymerized monovinyl aromatic compound endblocks, each having a molecular weight of at least 20,000, and a midblock of hydrogenated polymerized butadiene wherein at least 51 mole percent of said butadiene has polymerized at the 1,2-position, and wherein said block copolymer has a molecular weight of at least 130,000;

allowing time for said block copolymer to absorb said paraffinic oil to give an oil-containing block copolymer composition;



- 10 -

tumble blending said oil-containing block copolymer composition with a crystalline polyolefin to give a block copolymer/oil/polyolefin mixture;

5 melt extruding said mixture, wherein said block copolymer is present in an amount within the range of 15 to 60 weight percent, said oil is present in an amount within the range of 5 to 80 weight percent, and said crystalline polyolefin is present in an amount within
10 the range of 5 to 25 weight percent based on the total weight of said block copolymer, oil and polyolefin.

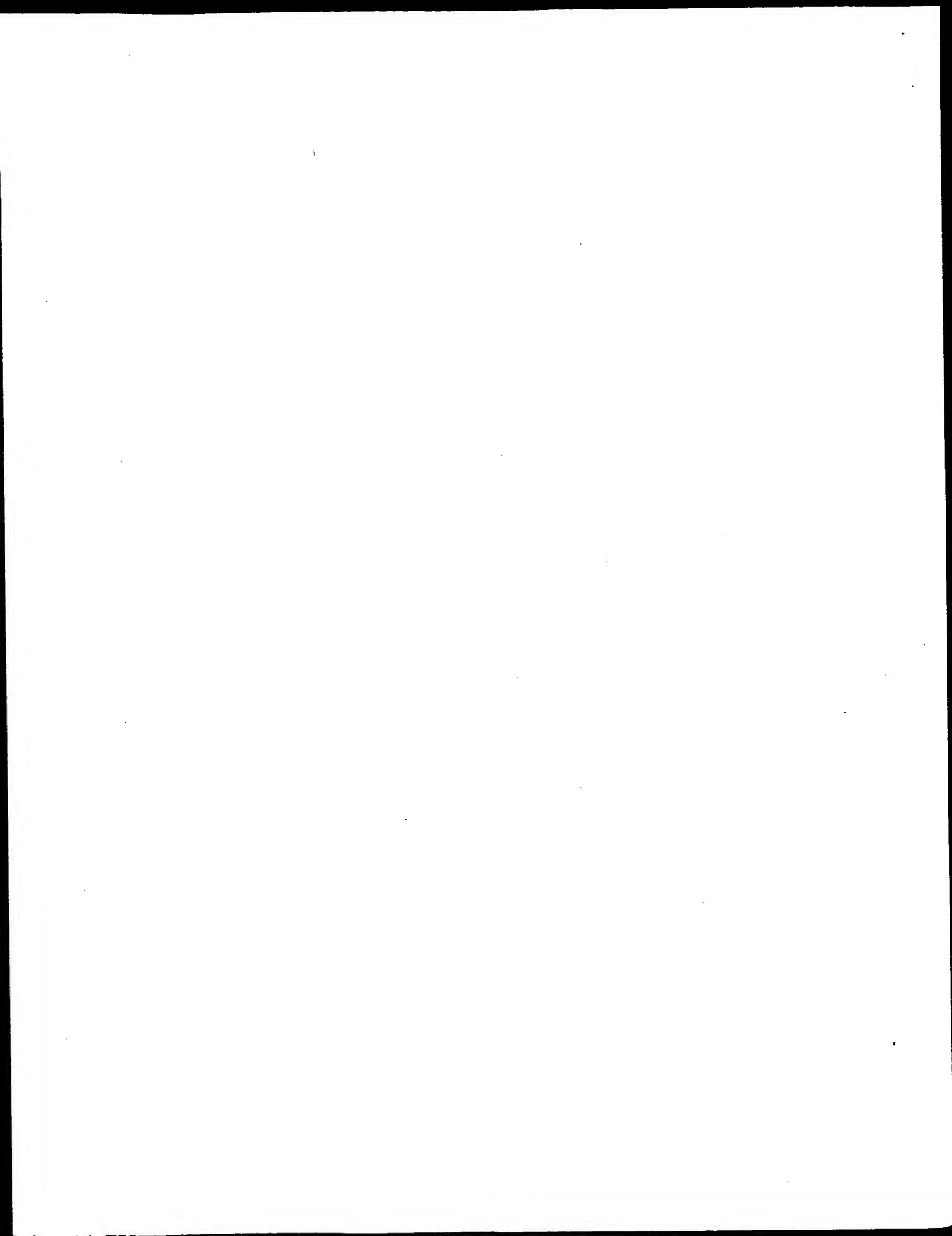
The thermoplastic elastomeric compositions may be used for utilities such as overmoulding onto hard substrates, grips, medical articles like medical tubing and other rubber articles.

15 Therefore, according to yet another aspect, the present invention relates to articles containing the thermoplastic elastomer composition as described above.

Definitions

20 As used herein, the terms "tensile strength" or "TS" refer to the resistance of an elastic material to being elongated as determined in accordance with ASTM D-412 using 0.318 cm (0.125 inch) wide and 0.203 cm (0.080 inch) thick dumbbell samples that are cut from inspection molded plaques. Tensile testing is performed
25 on an INSTRON (trade mark) Model 1123 Universal Test Machine utilizing a crosshead speed of 25.4 cm/min (10 inch/min).

30 As used herein, the terms "elongation" or "Eb" refer to the percent extension of an elastic material until breakage as determined in accordance with ASTM-D-412 as described above. A mechanical extensometer is used during the testing to obtain a more accurate elongation. The gap distance for the extensometer is 2.54 cm (1 inch).



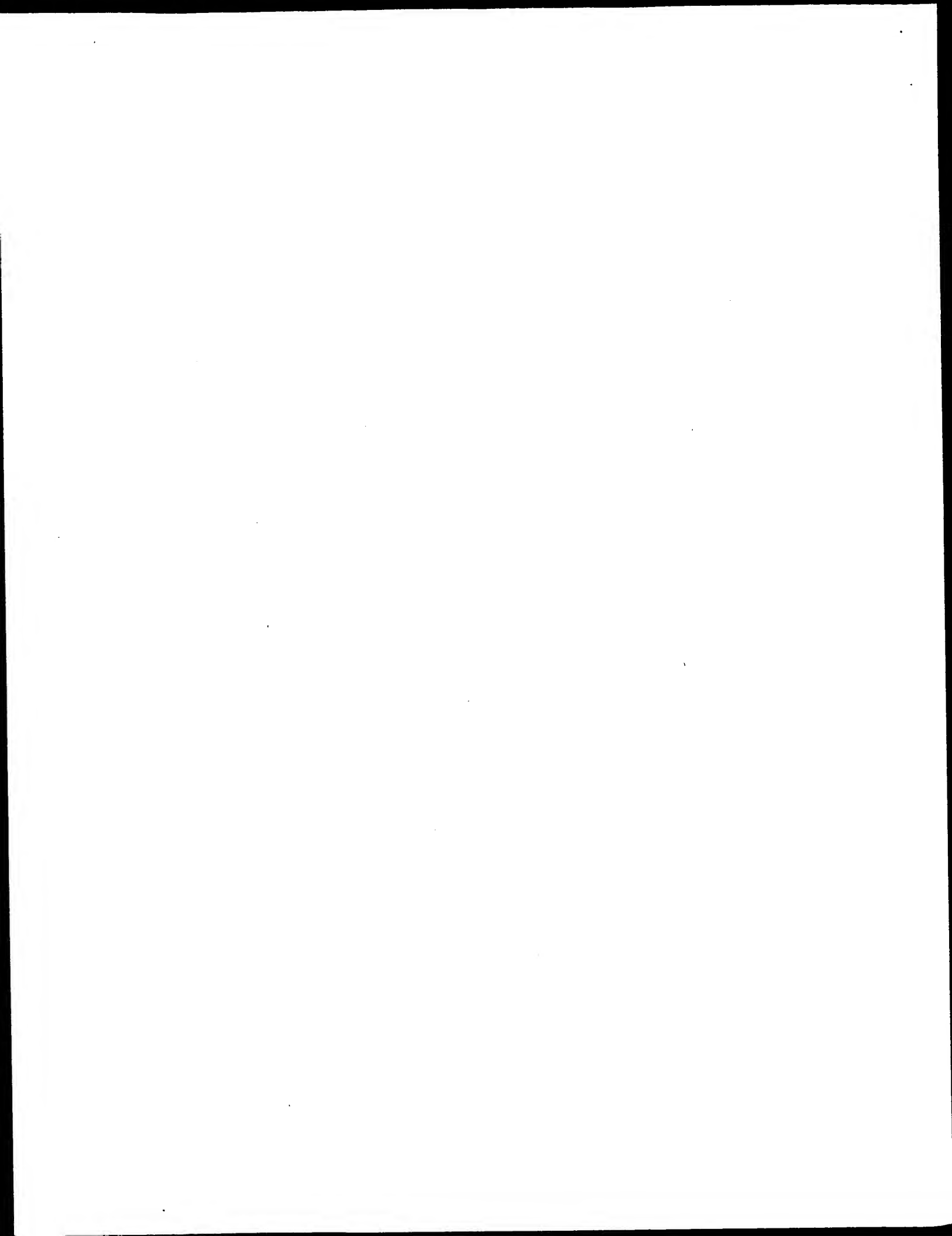
- 11 -

As used herein, the terms "compression set" or "CS" refer to a value determined according to ASTM-D-395, Method A, Type I. Disks of 2.54 cm (1 inch) diameter are cut out of injection molded plaques. These disks
5 are stacked to approximately 1.27 cm (0.5 inches) in height and compressed between two flat chrome plates. The degree of compression is controlled by the use of standard metal spacers. The disk stacks are placed under compression for 22 hours at room temperature or
10 70°C , and then allowed to recover for 30 minutes before their final thickness is measured.

As used herein, the term "hardness" refers to a value determined according to ASTM D2240 after 10 seconds of resistance on the Shore A hardness scale.
15 The hardness value is the average of five measurements taken at different locations around a 10.16 cm (4 inch) by 12.7 cm (5 inch) injection molded plaque.

As used herein the melt flow index ("MFI") is an indication of melt viscosity determined according to
20 ASTM D1238 Procedure A at a temperature of 230°C and 2.16 kg piston loading (Old Condition L). The procedure utilizes a dead-weight piston plastometer.

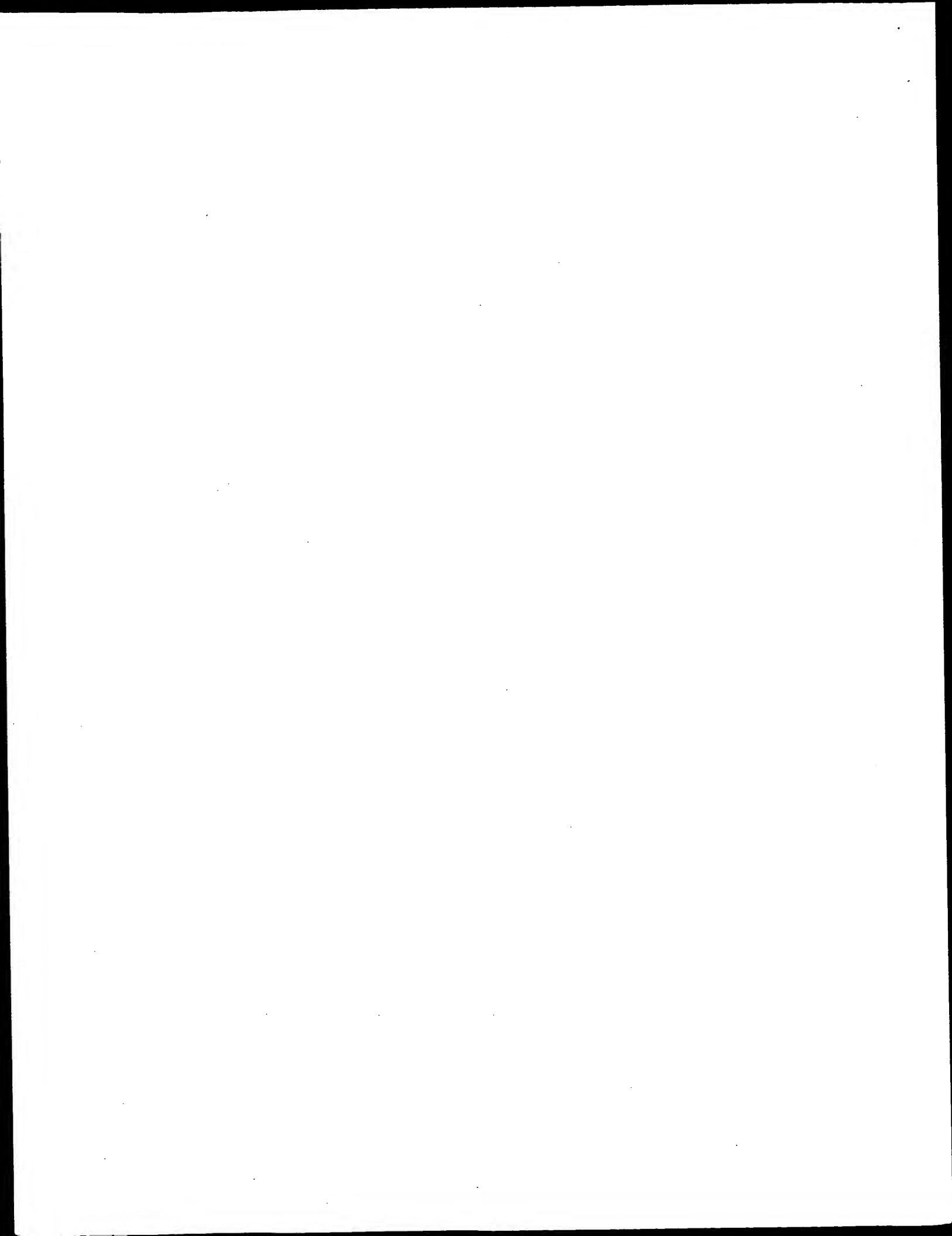
By "molecular weight" as used herein is meant the following. Molecular weights of linear block copolymer
25 are conveniently measured by Gel Permeation Chromatography (GPC), where the GPC system has been appropriately calibrated. Polymers of known molecular weight are used to calibrate and these must be of the same molecular structure and chemical composition as the
30 unknown linear polymers or segments that are to be measured. For anionically polymerized linear polymers, the polymer is essentially monodispersed and it is both convenient and adequately descriptive to report the
35 "peak" molecular weight of the narrow molecular weight distribution observed. Hence, this is what is meant



- 12 -

with regard to references herein to molecular weight of linear polymers. This is also what is meant by the references herein to the molecular weight of the aromatic resinous A block. Polystyrene is used to calibrate, thus directly giving the absolute molecular weight of polystyrene endblocks. From this and the known percent styrene, the absolute molecular weight of the midblock is calculated. That is, an aliquot is removed after the first step of the polymerization, terminated to deactivate the initiator and the molecular weight measured.

Measurement of the true molecular weight of final coupled star polymer is not as straightforward or as easy to make using GPC. This is because the star shaped molecules do not separate and elute through the packed GPC columns in the same manner as do the linear polymers used for the calibration, and, hence, the time of arrival at a UV or refractive index detector may not be a good indicator of the molecular weight. A good analytical method to use for a star polymer is to measure the weight average molecular weight by light scattering techniques. The sample is dissolved in a suitable solvent at a concentration less than 1.0 gram of sample per 100 millimeters of solvent and filtered using a syringe and porous membrane filters of less than 0.5 microns pore size directly onto the light scattering cell. The light scattering measurements are performed as a function of scattering angle and of polymer concentration using standard procedures. The differential refractive index (DRI) of the sample is measured at the same wavelength and in the same solvent used for the light scattering. Thus, the reference to molecular weight in reference to final star or radial polymers means molecular weight determined in this fashion. However, even with the star polymers, the



- 13 -

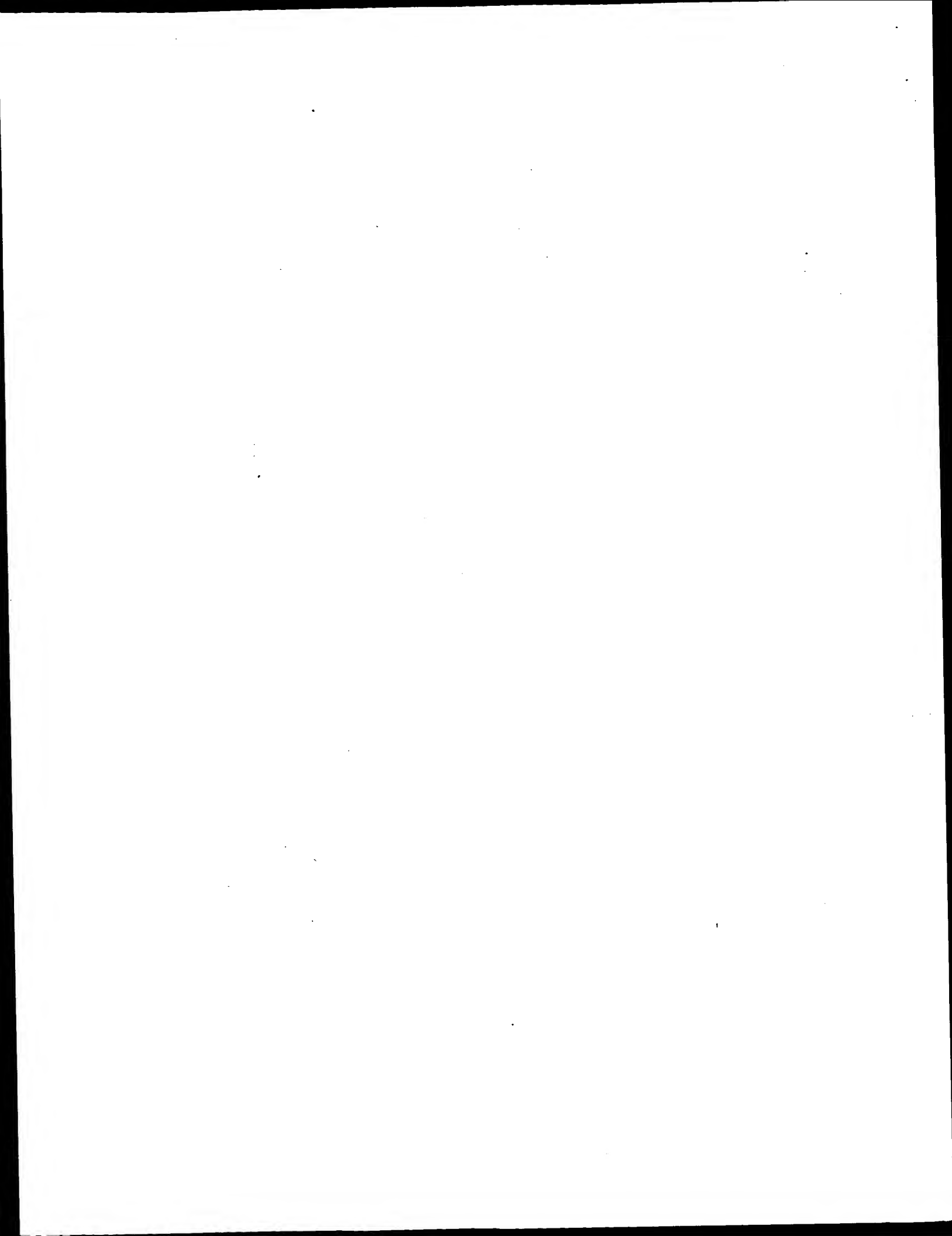
endblocks are still measured by taking an aliquot and using GPC as described for the linear polymers.

Example I

5 In the following example two polymers were utilized. The first, designated "A," was a high vinyl thermoplastic elastomer produced as follows. Utilizing the conventional secondary butyllithium initiator, styrene, then 1,3-butadiene, then styrene were sequentially introduced to give an A-B-A polymer wherein
10 the molecular weight of the segments was as follows: 25,000-145,000-37,000. The polystyrene content was 30 weight percent. Polymerization of the butadiene segment was carried out at 50°C and cyclohexane solvent
15 utilizing 300 parts per million based on the weight of solvent and monomer of glyme so as to induce high 1,2-addition. The resulting polymer had a 1,2-addition of 75.2 mole percent. The polymer was then hydrogenated utilizing a conventional nickel/aluminum hydrogenation catalyst to give the S-EB-S structure.

20 Polymer B was a sequentially polymerized polymer prepared in a similar manner except glyme was not utilized, instead 6 weight percent diethylether, based on the weight of solvent and monomer, was used. Thus, the 1,2-addition was a conventional 38.0 mole percent.
25 The resulting A-B-A polymer had a molecular weight as follows: 29,000-123,000-29,000. The polystyrene content was 32 weight percent. The polymer was hydrogenated in the same manner as Polymer A.

30 Three aliquots of conventional Polymer B and four aliquots of the high vinyl Polymer A were separately compounded with various amounts of oil and polyolefin as set out hereinbelow in the Table. Compounding was carried out by contacting the oil and the block copolymer and allowing 8 hours for absorption of the oil
35 into the block copolymer. Thereafter the composition



- 14 -

was tumbled with the polyolefin for 15 minutes and then extruded at a temperature of 225°C. From this extrudate tensile specimens and compression set specimens were molded and the melt flow determined. The results are set out hereinbelow.

5

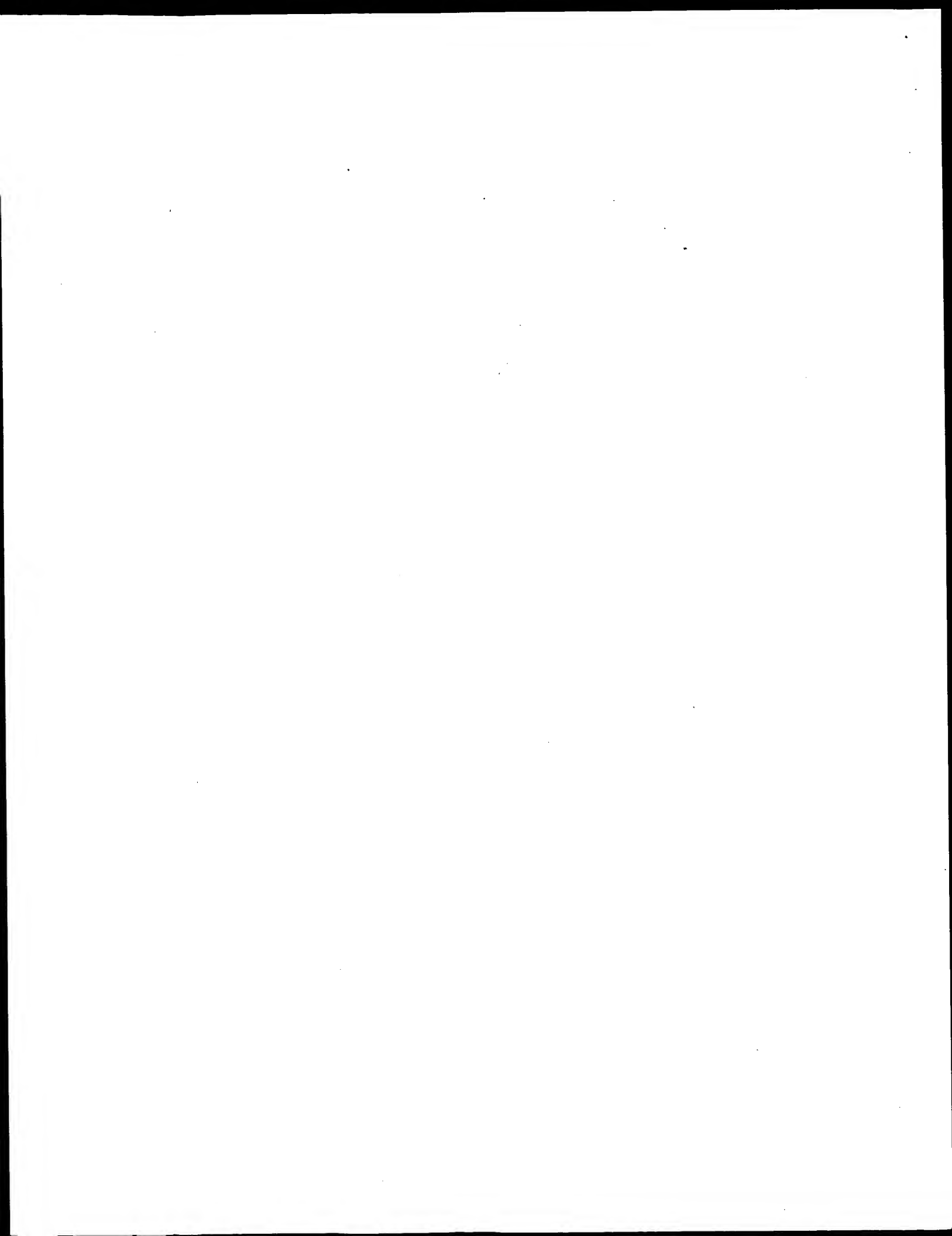


TABLE I

Blend #	SBC Grade	SBC ³ (w%)	Oil ⁴ (w%)	PP ⁵ (w%)	Hardness (Shore A)	TS (RT) MPa(psi)	Eb (RT) (%)	TS (70) MPa(psi)	Eb (70) (%)	CS (70) (%)	MFI (230/2.16) (g/10min)
1	A ¹	40	50	10	28.6/23.1	3.5 (506)	800	0.83 (121)	507	49.6	3.15
2	B ²	40	50	10	35.9/31.3	5.5 (802)	831	1.3 (190)	720	56.5	1.23
3	A	45	45	10	30.0/22.5	4.0 (583)	978	0.79 (115)	583	46	2.56
4	A	45	45	10	31.6/25.4	3.9 (559)	991	0.83 (121)	535		1.76
5	B	45	45	10	41.5/36.5	5.1 (742)	706	1.3 (183)	613	58.7	0.095
6	A	55	35	10	39.3/33.1	4.1 (592)	751	1.1 (160)	573	50.9	<0.06
7	B	55	35	10	49.3/45.8	5.4 (782)	628	2.0 (292)	677	60	<0.01

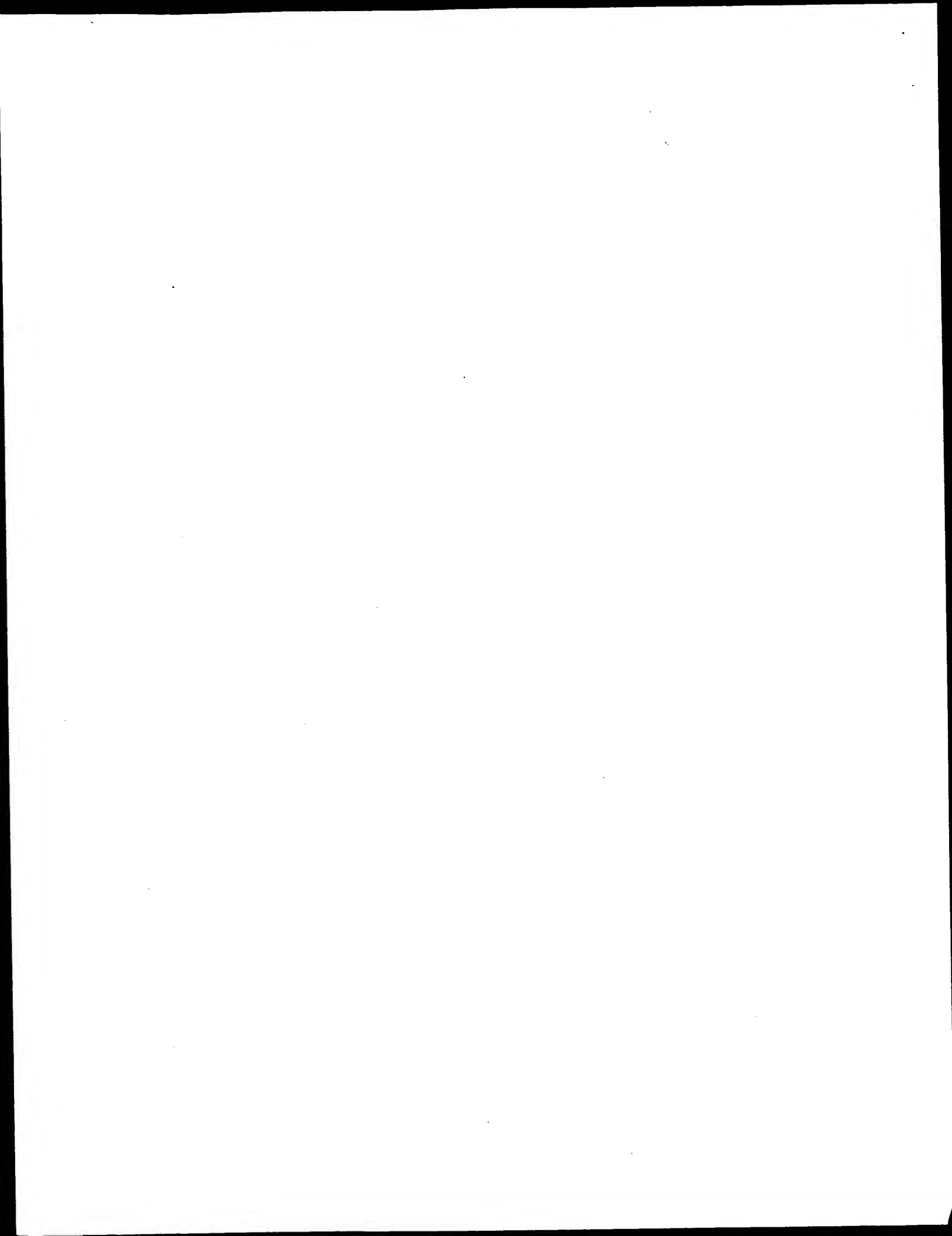
¹ High vinyl S-EB-S polymer as described above.

² Normal vinyl S-EB-S polymer as described above.

³ Styrenic Block Copolymer (SBC).

⁴ DRAKEOL® 34.

⁵ Polypropylene sold under the trade designation 5A15 from Shell Oil Co.



- 16 -

As can be seen comparing Runs 1 and 2, significantly lower hardness (greater softness) was obtained with Invention Run 1 as compared with the comparable Control Run 2. As can be seen further, this was achieved with better set compression (49.6 versus 56.5) the lower number indicating better elasticity, i.e. less permanent deformation. Finally, a comparison of the melt flow index shows that all of these beneficial results were obtained with an improvement rather than a sacrifice in melt flow.

Similarly, a comparison of Invention Runs 3 and 4 at a slightly lower oil ratio with a comparable Control Run 5 shows the same lower hardness (better softness), and the same improvement in compression set and melt flow.

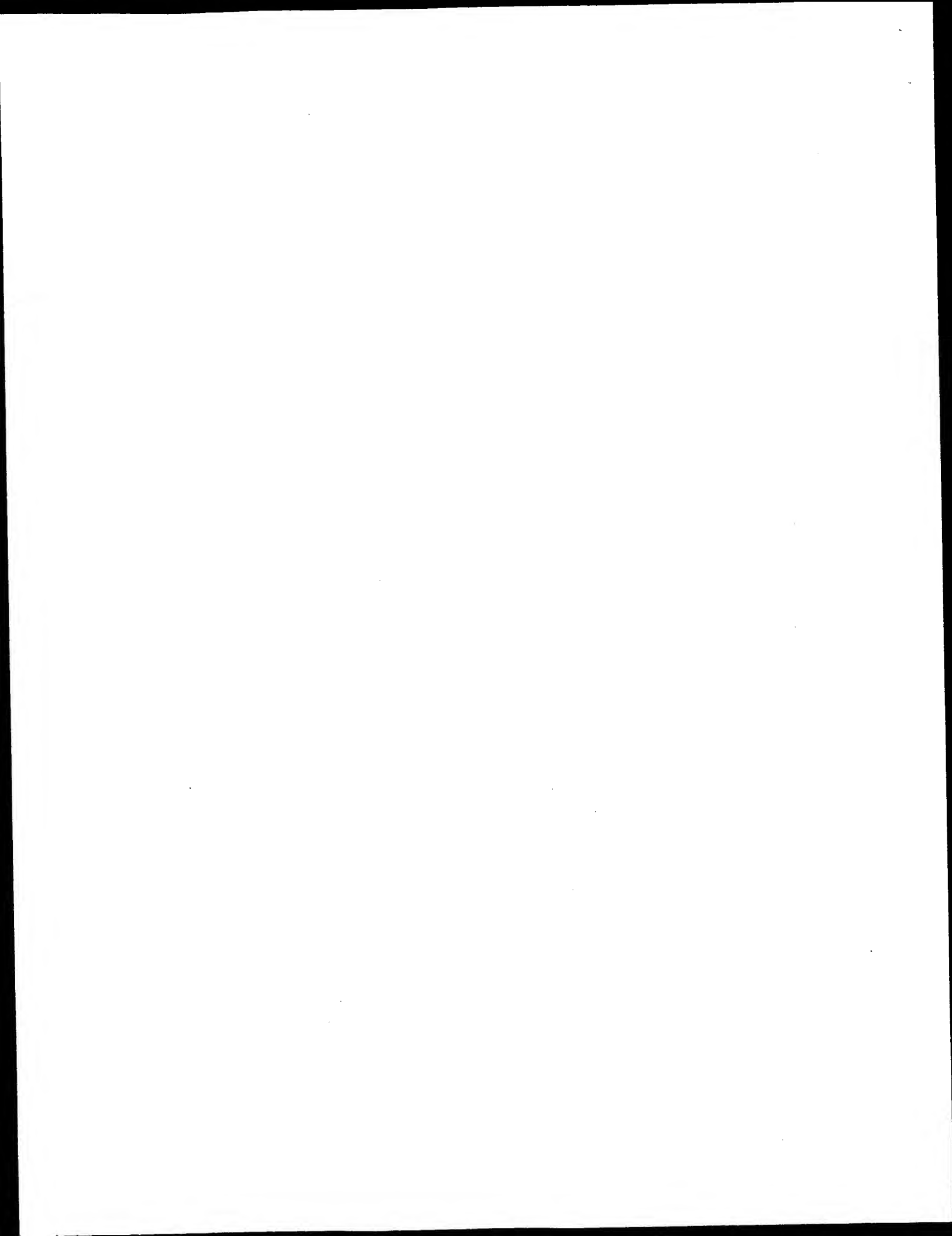
A comparison of Invention Run 6 with comparable Control Run 7 shows once again improved softness (lower hardness), improved (lower) compression set and marginally improved melt flow, although the melt flow test at the conditions used does not meaningfully distinguish such viscous compositions.

Example II

Example I was repeated but using different high vinyl block copolymers as depicted in Table II.

Block copolymer	PSC (%)	Table II	
		1,2-vinyl content (%)	Mw (A-B-A) (kg/mol)
C	35.3	77	(25-93-39)
D	28.1	71	(26-131-26)
E	32.8	72.3	(29.5-120.1-34.5)
F	32.5	72.5	(28.8-117.6-31.5)
G	32.9	72.1	(28.9-116.0-31.0)
H	32.9	69.4	(29.0-116.9-31.5)

PSC = polystyrene content



- 17 -

Compounds were prepared from the polymers as set out in Example I. The composition of the compounds (blends) and test results are depicted in Table III.

5 It can be seen that lower hardness (greater softness) was obtained with invention Runs 8, 11, 14, 15, 16, 17 as compared with control Run 5; with better compression set and an improvement rather than a sacrifice in melt flow. Invention Runs 9 and 12 in Table III depict results with compounds containing
10 filler and invention Runs 10 and 13 in Table III depict results with compounds containing a high amount of polypropylene.

15 While this invention has been described in detail for the purpose of illustration, it is not to be construed as limited thereby but is intended to cover all changes and modifications within the spirit and scope thereof.

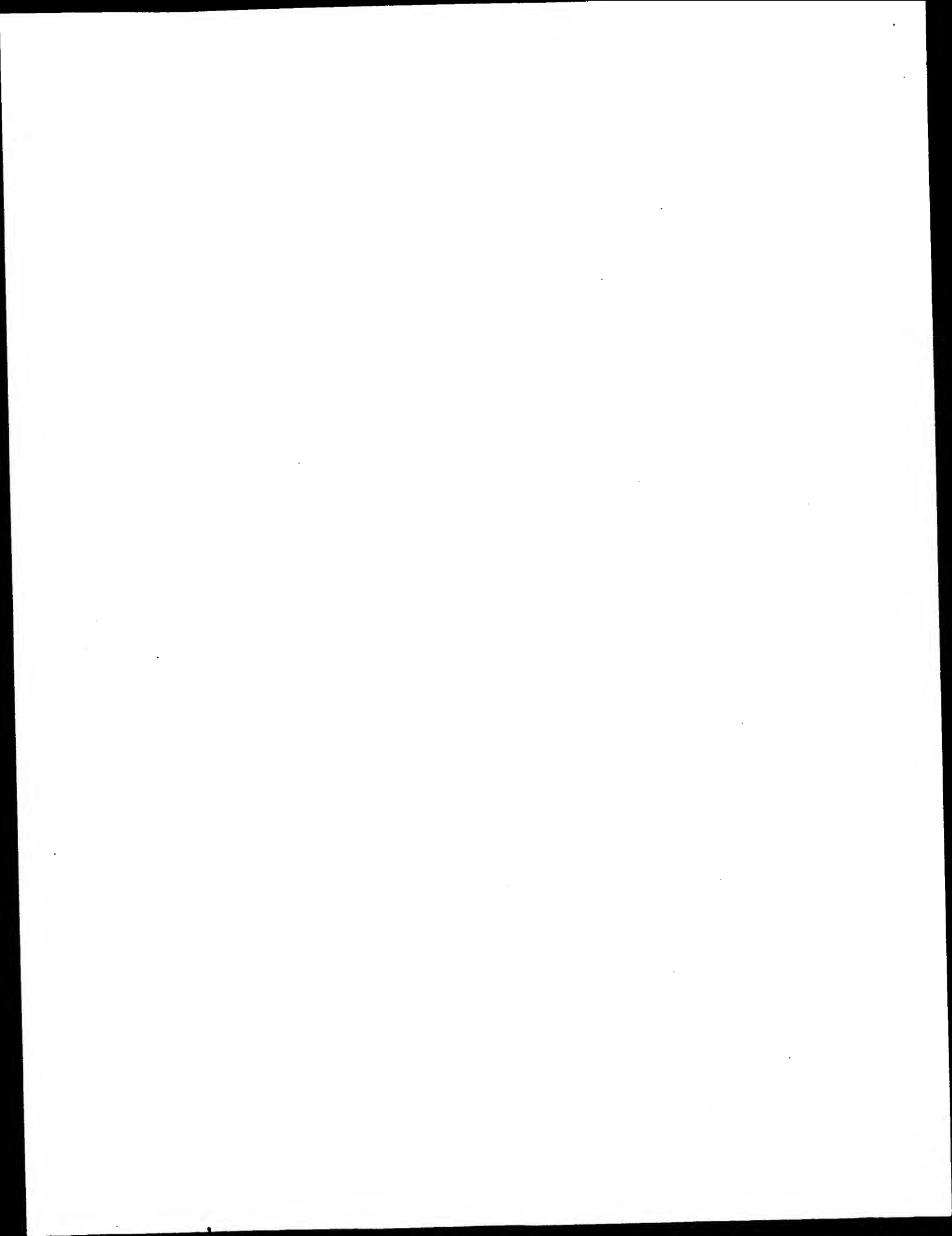


Table III

Blend #	SBC grade	SBC (w%)	Oil (w%)	PP (w%)	Filler (w%)	TS(RT) Mpa (Psi)	Eb (RT) %	CS (70) %	MFT 230/2.16) g/10 min)	Hardness (Shore A)
8	C	45	45	10	-	4.7 (685)	814	50.6	5	30.1/25.2
9	C	21.3	31.9	8.5	38.3	3.1 (443)	647	61	9.7	47.4/41.3
10	C	30	50	20	-	4.7 (688)	736	57.8	45.7	56.5/51.4
11	D	45	45	10	-	4.2 (607)	693	35.1	0.57	31.3/25.3
12	D	21.3	31.9	8.5	38.3	2.9 (419)	609	42.1	3.8	46.2/39.0
13	D	30	50	20	-	4.5 (650)	769	46.1	26.5	53.1/46.7
14	E	45	45	10	-	3.9 (566)	596	34.1	0.12	34.3/29.0
15	F	45	45	10	-	3.8 (553)	593	32.2	0.23	33.7/28.9
16	G	45	45	10	-	3.8 (545)	616	32.4	0.4	32.9/27.5
17	H	45	45	10	-	4.2 (616)	721	34.2	0.16	34.8/29.4
5	B	45	45	10	-	5.1 (742)	706	58.7	0.095	41.5/36.5

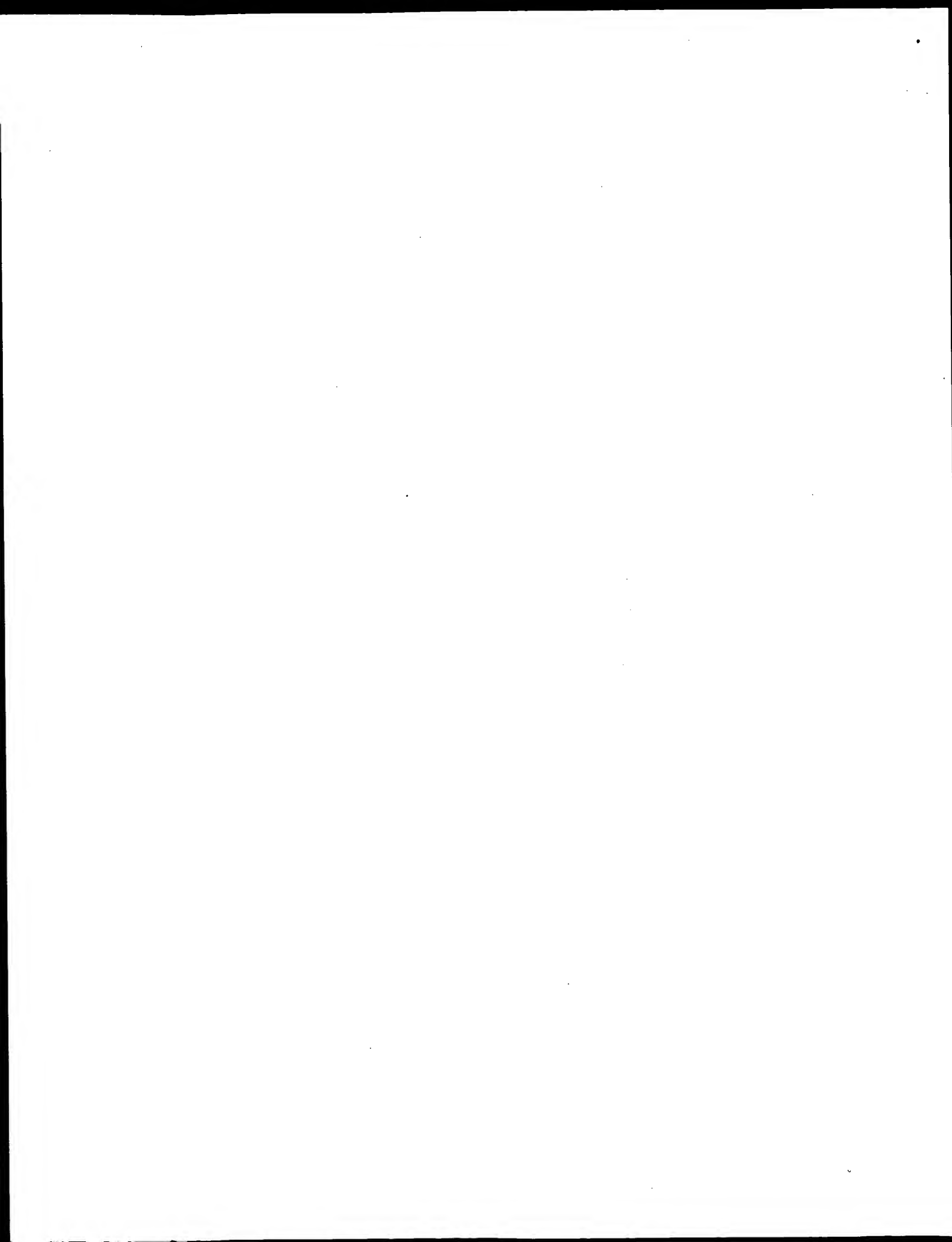
The filler was a calcium carbonate marketed under the tradename VICRON 25-11

C L A I M S

1. A thermoplastic elastomer composition comprising:
a base composition comprising:
- 5 (i) 15 to 60 weight percent of a block copolymer
having at least two polymerized monovinyl aromatic
endblocks, each having a molecular weight of at
least 20,000, and a midblock of hydrogenated
polymerized butadiene wherein at least 51 mole-
percent of said butadiene has polymerized at the
1,2-position, and wherein said block copolymer has
10 a molecular weight of at least 130,000,
(ii) 5 to 80 weight percent of a paraffinic oil,
and
(iii) 5 to 25 weight percent of a crystalline
polyolefin having a crystallinity of at least 50%.
- 15 2. A thermoplastic elastomer composition as claimed in
claim 1, wherein the base composition comprises 15 to 55
weight percent of the block copolymer.
3. A thermoplastic elastomer composition as claimed in
claim 2, wherein the base composition comprises 15 to 50
20 weight percent of the block copolymer.
4. A thermoplastic elastomer composition as claimed in
any one of claims 1 to 3, wherein the block copolymer
comprises 20-48 weight percent of said monovinyl
aromatic compound.
- 25 5. A thermoplastic elastomer composition as claimed in
any one of claims 1 to 4, wherein at most 90 mole
percent of the butadiene has polymerised at the 1,2-
position.
6. A thermoplastic elastomer composition as claimed in
claim 5, wherein at least 56 mole percent of the
30 butadiene has polymerised at the 1,2-position.

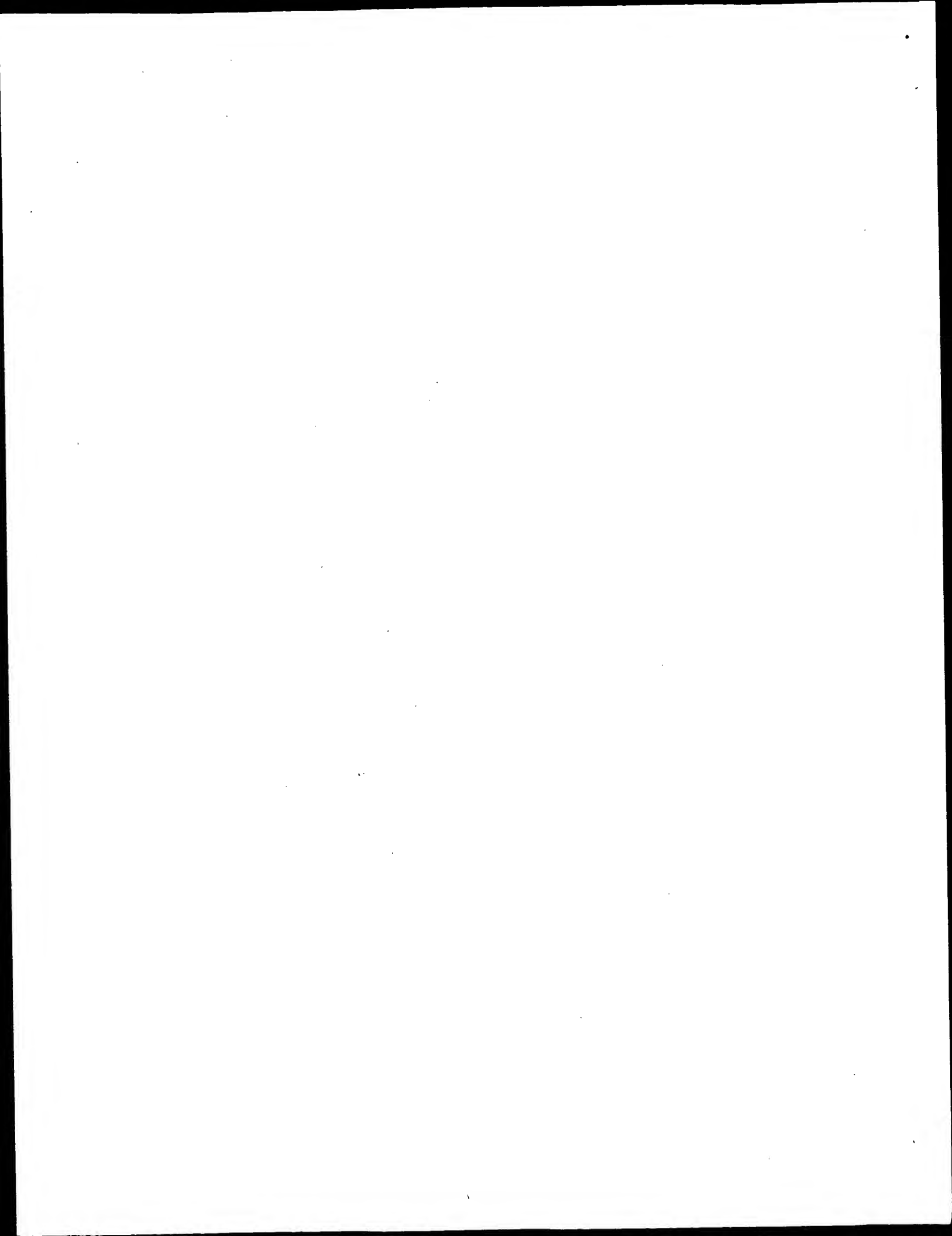
- 20 -

7. A thermoplastic elastomer composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the crystalline polyolefin is present in the base composition in an amount from 5 to 20 weight percent.
- 5 8. A thermoplastic elastomer composition as claimed in any one of the preceding claims, further comprising a stabilizer, such stabilizer being present in an amount within the range of .01 to 4 weight percent based on the weight of the base composition.
- 10 9. A thermoplastic elastomer composition as claimed in any one of the preceding claims, further comprising a filler and/or a flame retardant.
10. A process for preparing a thermoplastic elastomer composition, comprising:
- 15 combining a block copolymer with a paraffinic oil, said block copolymer having at least two polymerized monovinyl aromatic compound endblocks, each having a molecular weight of at least 20,000, and a midblock of hydrogenated polymerized butadiene wherein at least 51
- 20 mole percent of said butadiene has polymerized at the 1,2-position, and wherein said block copolymer has a molecular weight of at least 130,000;
- allowing time for said block copolymer to absorb said paraffinic oil to give an oil-containing block
- 25 copolymer composition;
- tumble blending said oil-containing block copolymer composition with a crystalline polyolefin to give a block copolymer/oil/polyolefin mixture;
- 30 melt extruding said mixture, wherein said block copolymer is present in an amount within the range of 15 to 60 weight percent, said oil is present in an amount within the range of 5 to 80 weight percent, and said crystalline polyolefin is present in an amount within the range of 5 to 25 weight percent based on the total
- 35 weight of said block copolymer, oil and polyolefin.



- 21 -

11. Articles containing the thermoplastic elastomer composition as claimed in any one of the preceding claims 1 to 9.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 97/03575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L53/02 C08L23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 361 507 A (L. BOURLAND) 30 November 1982 ---	1
A	US 4 361 508 A (L. BOURLAND) 30 November 1982 ---	1
A	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS STN Abs. 123:288 393, Columbus, OH, USA, XP002040945 see abstract & JP 07 149 999 A (MITSUBISHI KAGAKU KK) 13 June 1995 ---	1
A	EP 0 712 892 A (SHELL INTERNATIONALE R.M.B.V.) 22 May 1996 ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 1997

Date of mailing of the international search report

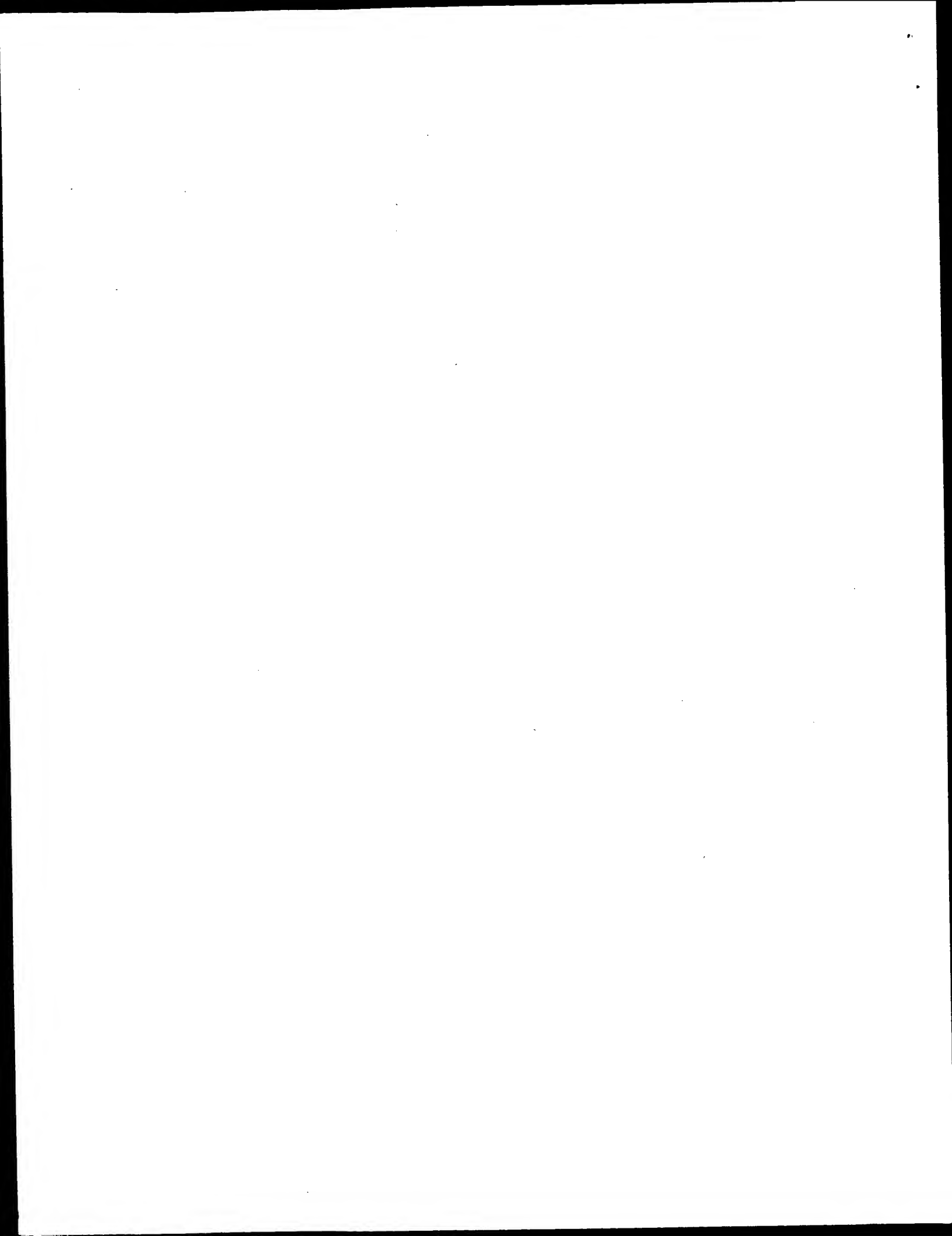
14. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

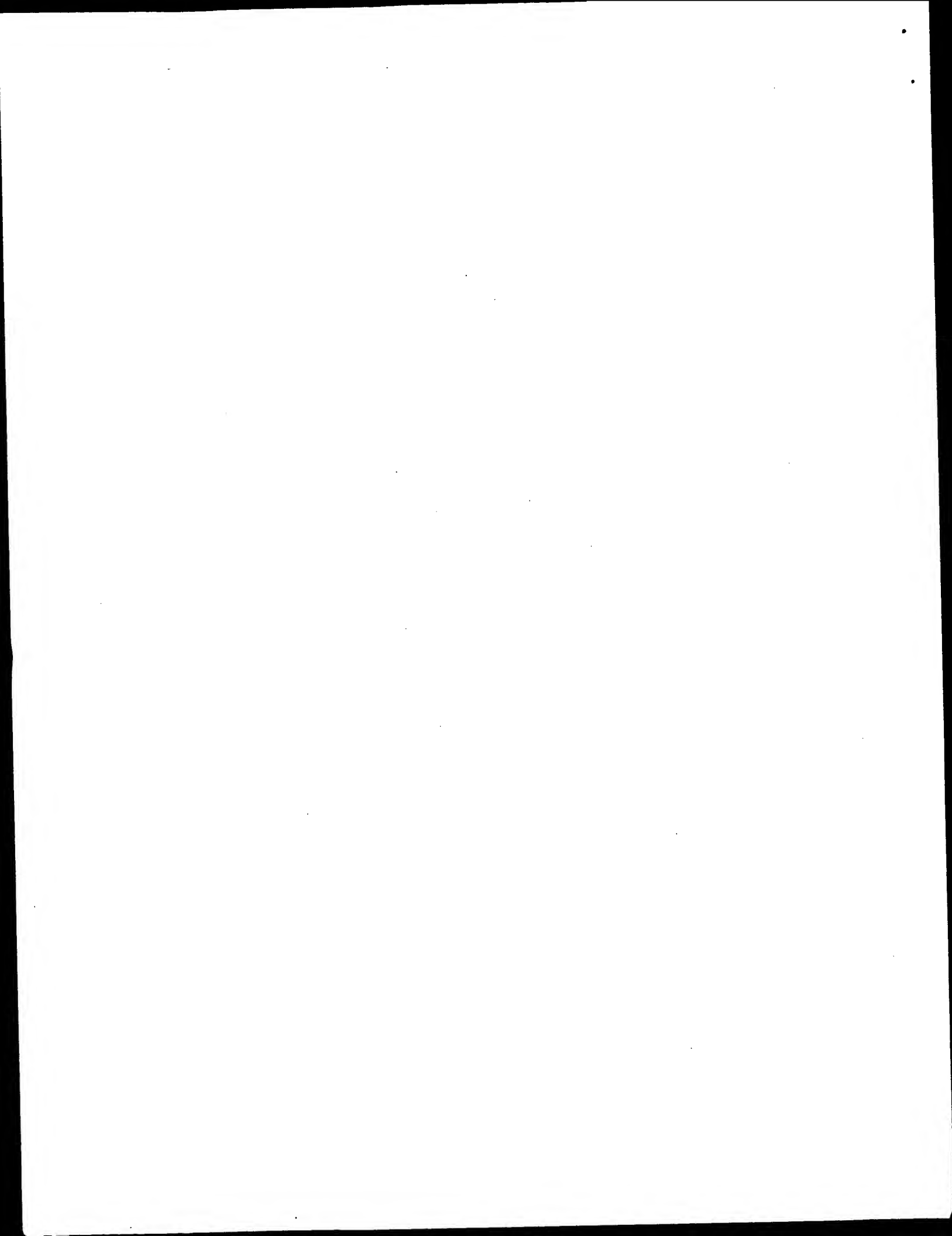


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 97/03575

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 710 703 A (SHELL INTERNATIONALE R.M.B.V.) 8 May 1996 ---	1
A	WO 93 10180 A (SHELL OIL CO.) 27 May 1993 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4361507 A	30-11-82	NONE	
US 4361508 A	30-11-82	NONE	
EP 712892 A	22-05-96	JP 8231817 A	10-09-96
EP 710703 A	08-05-96	CN 1131688 A	25-09-96
		JP 8208896 A	13-08-96
WO 9310180 A	27-05-93	US H1253 H	02-11-93

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月28日 (28.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/46316 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 25/04, 23/10, 53/02 (SUZUKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒211-0053 神奈川県川崎市中原区上小田中一丁目37番7号 Kanagawa (JP). 保科敏和 (HOSHINA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒244-0816 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町2156 504 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/01742
- (22) 国際出願日: 2000年3月22日 (22.03.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.) ; 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
特願平 11/362413
1999年12月21日 (21.12.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木勝美 ー 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition comprising (A) a styrene resin, (B) a propylene resin, and (C) a hydrogenated block copolymer comprising at least two polystyrene blocks X and at least one polybutadiene block Y in which 70% or more of the double bonds have been hydrogenated, the hydrogenated block copolymer (C) having a styrene content of 40 to 80 wt.%, the polybutadiene block Y having a 1,2-bond content of 30 to 80 wt.%, the ratio of the components (A) to (B) being 95:5 to 5:95 by weight, the content of the component (C) being 2 to 30 parts by weight per 100 parts by weight of the components (A) and (B), and 50% or more of the component (C) being present at the interface between the component (A) phase and the component (B) phase. Due to the presence of the component (C), the thermoplastic resin composition can be excellent in heat resistance and oil resistance and have extraordinary tensile elongation properties.

[続葉有]

WO 01/46316 A1



(57) 要約:

(A) スチレン系樹脂、(B) プロピレン系樹脂、及び(C) 2個以上のポリスチレンブロックXと1個以上のポリブタジエンブロックYからなり、ポリブタジエンブロックYのポリブタジエンの二重結合の70%以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物であって、水素添加ブロック共重合体(C)のスチレン含有量が40~80重量%であり、ポリブタジエンブロックYの1,2結合量が30~80重量%であり、さらに成分(A)と成分(B)の組成比が95:5~5:95の重量比であり、しかも成分(A)及び成分(B)100重量部に対して成分(C)の含有量が2~30重量部であり、成分(C)の50%以上が成分(A)相と成分(B)相の境界面に存在する熱可塑性樹脂組成物である。この成分(C)の存在により耐熱性、耐油性に優れ、従来にない引張伸び特性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られる。

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、耐熱性、耐油性に富み、引張伸び特性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- 10 スチレン系樹脂は剛性があり、寸歩安定性が良く、廉価であることから射出成形用材料やシート成形用材料として広く使用されている。しかしながら、スチレン系樹脂は、脂肪性の油類や有機溶媒などの影響下で応力亀裂を生じ急激な物性低下を生ずる。また、スチレン系樹脂は、非晶性でありガラス転移温度も90℃前後のため、90℃以下の比較的低い温度でも容易に変形する。このような欠点
- 15 のためスチレン系樹脂は、その使用上かなりの制限を有している。

- そこで、スチレン系樹脂に耐油性に優れるプロピレン系樹脂を混合した樹脂組成物による耐油、耐薬品性の改良が試みられてきた。本来混ざり難いスチレン系樹脂とプロピレン系樹脂との組成物に、その相容性を改善することを目的として、相容化剤を添加してなる組成物が特開昭54-53159及び特開昭54-13
- 20 354に種々提案されている。例えば、特開昭54-53159号公報では、重合されたビニル芳香族化合物Aおよびオレフィン系エラストマーBとからなり、 $A-B-A$ 、 $A-(B-A-B)_n-A$ 、 $A(BA)_nB$ 、 $B(A)_4$ または $B[(AB)_nB]_4$ （但し、 n は1～10の整数である）のタイプの選択的に水添された線状、セクエンシャルまたはラジアルテレブロック共重合体を相容化剤としたポリ
- 25 リスチレン樹脂とポリエチレンまたはポリ- α -オレフィン樹脂からなる熱可塑性組成物が提案されている。この相容化剤となるブロック共重合体は、重合されたビニル芳香族化合物からなるブロックが全ブロックポリマーの好ましくは15～40重量%を占め、またオレフィン系エラストマーBは好ましくは水素化された飽和ポリブタジエンであり、ブタジエン炭素原子の好ましくは30～50%が

ビニル側鎖であり、具体的には、結合スチレン含有量30重量%のSEBSブロック共重合体が開示されている。しかしながら、ビニル芳香族化合物からなるブロックの含有量が低いために、スチレン系樹脂との親和性が不足し、スチレン樹脂とプロピレン樹脂の相容化剤としては、界面に存在できるブロック共重合体量が十分ではないために引張伸び特性において劣る。また、特開昭56-38338号公報では、ビニル芳香族化合物重合体ブロックAを少なくとも1個と共役ジエン系重合体ブロックBを少なくとも1個有し、結合ビニル置換芳香族化合物含有量が15~85重量%であるブロック共重合体を水素添加することによって、該ブロック共重合体中の二重結合の少なくとも70%を飽和して得られる水素添加ブロック共重合体を相容化剤とするポリオレフィン系樹脂とポリスチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物が提案されており、実施例においてスチレン樹脂とプロピレン樹脂の組成物における相容化剤として、具体的には、結合スチレン含有量が40重量%で、水素添加前のビニル含有量が13%であるA-B-A-B漸減4型の水素添加ブロック共重合体が開示されている。しかし、これらの水素添加ブロック共重合体は、構造が複雑であり、その製造方法も煩雑となる欠点があり、構造が簡単で製造方法も容易な水素添加ブロック共重合体が待たれていた。さらに、特開平5-186660号公報、特開平6-184366号公報では、スチレンブロック部分の重量割合が40~70重量%であるスチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水素添加物を相容化剤とするゴム変性スチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂からなる耐熱性、耐薬品性及び耐油性に優れた樹脂組成物が提案されている。しかしながら、イソプレンブロックを有するトリブロック共重合体の水素添加物は耐候性や耐熱性において劣り、リサイクル性に問題がある。また、これらの樹脂組成物におけるスチレン系樹脂相とプロピレン樹脂相との界面の接着力も充分ではなく、引張伸び特性において必ずしも満足できるものとはいえないものであった。

本発明は、スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂に、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を添加することにより、耐熱性、耐油性に富み、引張伸び特性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、(A) スチレン系樹脂、(B) プロピレン系樹脂、及び(C) 2個以上のポリスチレンブロックXと1個以上のポリブタジエンブロックYからなり、ポリブタジエンブロックYのポリブタジエンの二重結合の70%以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物であって、水素添加ブロック共重合体(C)は、スチレン含有量が40~80重量%であり、ポリブタジエンブロックYの1,2結合量が30~80重量%であり、さらに成分(A)と成分(B)の組成比が95:5~5:95の重量比であり、しかも成分(A)及び成分(B)100重量部に対して成分(C)の含有量が2~30重量部であり、成分(C)の50%以上が成分(A)相と成分(B)相の境界面に存在する熱可塑性樹脂組成物により達成される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1の熱可塑性樹脂組成物を透過型電子顕微鏡で観察した相分離構造を示す図である。図2は、比較例2の熱可塑性樹脂組成物を透過型電子顕微鏡で観察した相分離構造を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、スチレン系樹脂(A)としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ジメチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン等を単量体成分とする単独重合体または共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体が挙げられる。また、上記のポリスチレン系樹脂に、ブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、スチレンブタジエンゴムの1種以上を混合またはグラフト重合した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂を使用することができる。本発明のスチレン系樹脂のメルトインデックス(MI: 200℃、5Kg荷重)は、0.5~20g/10分が好ましく、1~10g/

10分がより好ましい。

本発明においてプロピレン系樹脂（B）としては、プロピレンモノマーを主成分として重合したポリマーであれば特に限定されるものではないが、20重量%程度までエチレン、ブテン、4-メチルペンテン-1等の他の α -オレフィンと
5 共重合したものでよい。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。さらに、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルーペンテン、1-オクテン等の α -オレフィンの2種又は3種以上の共重合体ゴム、又は α -オレフィンと多種のモノマーとの共重合体ゴム等のオレフィン系熱可塑性エラストマーを40重量%程度まで含有してもよい。上記 α -
10 オレフィンの2種又は3種以上の共重合体ゴムとしては、典型的にはエチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-ブテン共重合体ゴム（EBR）及びエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）が挙げられる。本発明においてプロピレン系樹脂（B）としては、好ましくは、シンジオタクチックポリプロピレンホモポリマー、DSCによる結晶融解ピーク温度が155℃以
15 上のプロピレン-エチレンブロック樹脂であり、これらを用いると、得られる組成物の熱変形温度が高くなる。

本発明のプロピレン系樹脂のメルトフローレイト（MFR、230℃、2.16Kg荷重）は、0.5～60g/10分が好ましく、1～20g/10分がより好ましい。メルトフローレイトが0.5g/10分未満であると、得られる熱
20 可塑性樹脂組成物の成形性が劣り、また60g/10分を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

本発明において水素添加ブロック共重合体（C）は、2個以上のポリスチレンブロックXと1個以上のポリブタジエンブロックYからなり、ポリブタジエンブロックYのポリブタジエンの二重結合の70%以上が水素添加された水素添加ブ
25 ロック共重合体である。ポリスチレンブロックXは、スチレンホモブロックまたはスチレンを主体にスチレンと共重合可能な他のビニル芳香族化合物を40重量%以下含むブロックであってもよい。他のビニル芳香族化合物としては、例えば α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、ジビニルベンゼンなどである。ポリブタジエンブロックYは、ブタジエンホモプロ

ックまたはブタジエンを主体にブタジエンと共重合可能な他の共役ジエン化合物、
ビニル芳香族化合物を40重量%以下含むブロックであってもよい。ブタジエン
と共重合可能な他の共役ジエン化合物としては、例えばイソブレン、2,3-ジ
メチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチルー1,3-ブ
5 タジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチルー1,3-オクタジエン、
3-ブチルー1,3-オクタジエン、ミルセン、オシメンなど、ビニル芳香族化
合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、1,
1-ジフェニルエチレン、ジビニルベンゼンなどである。

水素添加ブロック共重合体(C)のスチレン含有量は、40~80重量%、好
10 ましくは45~80重量%である。スチレン含有量が40重量%未満では、水素
添加ブロック共重合体(C)とスチレン系樹脂との親和性が不足してスチレン系
樹脂相とプロピレン系樹脂相の界面に存在する水素添加ブロック共重合体量が不
充分となり、相容化効果に欠ける。一方、80重量%を超えるとスチレン系樹脂
相との親和性が過剰となり、水素添加ブロック共重合体はスチレン系樹脂相に取
15 り込まれてしまうため、やはり相容化効果が不充分となる。水素添加ブロック共
重合体(C)のスチレン含有量としては、スチレンのほか他のビニル芳香族化合
物を含むものである場合は、すべてのビニル芳香族化合物の重量%とする。

水素添加ブロック共重合体(C)のポリブタジエンブロックYのブタジエン単
位の1,2結合量は、30~80重量%、好ましくは40~80重量%である。
20 1,2結合量が30重量%未満では、水素添加後のポリブタジエンブロックとブ
ロピレン系樹脂との親和性が不足し、水素添加ブロック共重合体の相容化効果が
不充分となる。一方、80重量%を超えると、プロピレン系樹脂との親和性が過
剰となり、水素添加ブロック共重合体はプロピレン系樹脂相に取り込まれてしま
うため、相容化効果が不充分となる。

25 水素添加ブロック共重合体(C)は、ポリブタジエンブロックYのポリブタジ
エンの二重結合の70%以上が水素添加されたものである。水素添加が、70%
未満では、組成物の伸び特性及び耐熱性が低下する傾向がある。

水素添加ブロック共重合体(C)のポリスチレンブロックXの重量平均分子量
は、5000~50000、ポリブタジエンブロックYの重量平均分子量は50

00～70000が好ましい。ポリスチレンブロックXの重量平均分子量が5000以下であると、ポリスチレンブロックXのスチレン系樹脂との親和性が低下し、ポリブタジエンブロックYの重量平均分子量が5000以下であると、水素添加されたポリブタジエンブロックYのプロピレン系樹脂との親和性が低下して
5 相容化効果が劣る。また、ポリスチレンブロックXの重量平均分子量が5000以上か、ポリブタジエンブロックYの重量平均分子量が70000以上であると、水素添加ブロック共重合体としての分子量が過大となるために溶融粘度が上昇し、スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂からなる樹脂組成物中での分散が不十分となり、相容化効果が劣る。

- 10 水素添加ブロック共重合体(C)のメルトフローレート(MFR、230℃、2.16Kg荷重)は、好ましくは0.1～50g/10分、より好ましくは0.5～20g/10分、さらに好ましくは1～10g/10分である。メルトフローレートが0.1g/10分未満であると、溶融粘度が高すぎて十分な相容化効果が得られず、また50g/10分を超えるとスチレン系樹脂とプロピレン系樹脂の界面の補強効果が得られなくなる。
15

本発明において、水素添加ブロック共重合体(C)の50%以上がスチレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(B)の境界面に存在することが必要であり、60%以上が境界面に存在することが好ましい。存在比率が50%未満である場合は、スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂が相互侵入相分離構造になったとしても、
20 界面の接着強度が劣るために、引張伸び特性において優れた性能が発揮されない。

本発明の各成分の配合割合としては、スチレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(B)の組成比は95:5～5:95の重量比である。剛性を高める場合はスチレン系樹脂(A)の組成比を多くし、耐熱性、耐油性を重視する場合にはプロピレン系樹脂(B)の配合比を増やす調整が可能であるが、剛性と耐熱性、耐油性のバランスから好ましいスチレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(B)の組成比は80:20～40:60の重量比である。
25

水素添加ブロック共重合体(C)の添加量は、スチレン系樹脂(A)とプロピレン系樹脂(B)100重量部に対して、2～30重量部であり、好ましくは5～15重量部である。2重量部未満では相容化効果が不十分となる。また、30

重量部を越えると、剛性が低下すると共に経済的でない。

本発明において水素添加ブロック共重合体 (C) としては、好ましくは X-Y-X 構造であるトリブロック共重合体を用いられる。その場合は、水素添加ブロック共重合体 (C) のスチレン含量はより好ましくは 50 重量%を越え 80 重量%
5 以下である。また、水素添加ブロック共重合体 (C) のポリブタジエンブロック Y の 1, 2 結合量はより好ましくは 45~75 重量%、より好ましくは 55 から 70 重量%である。

本発明における好ましい態様のひとつとして、水素添加ブロック共重合体 (C) は、Y-X-Y-X、あるいは Y-X-Y-X-Y 構造を有する。その場合は、
10 水素添加ブロック共重合体 (C) のスチレン含量はより好ましくは 50 重量%を越え 80 重量%以下である。また、水素添加ブロック共重合体 (C) のポリブタジエンブロック Y の 1, 2 結合量はより好ましくは 30 重量%以上、60 重量%未満である。

水素添加ブロック共重合体 (C) の製造方法は特に限定されるものではなく、
15 公知の方法が採用される。たとえば、特公昭 36-19286 号公報に記載されている有機リチウム触媒を用いたリビングアニオン重合の技術を用いて、不活性溶媒中でポリスチレンブロック X とポリブタジエンブロック Y とからなるブロック共重合体を製造することが出来る。有機リチウム触媒として、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどのモノリチウム
20 化合物を用い、X, Y, X の順に逐次的にブロックを形成する方法、X, Y の順に X-Y 2 型リビングブロック共重合体を形成した後、2 官能カップリング剤によって X-Y-X 構造のトリブロック共重合体を形成する方法、ジリチウム化合物を用いて、Y, X の順に X-Y-X 構造のトリブロック共重合体を形成する方法などがある。

25 本発明の水素添加ブロック共重合体 (C) のスチレン含有量の調節は、スチレンとブタジエンのフィードモノマー組成によって行われる。また、重合に際し、重合速度の調整、重合したブタジエンブロックのミクロ構造 (シス、トランス、1, 2 結合比率) の変更等の目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。

極性化合物やランダム化剤としては、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジアゾビスクロ[2, 2, 2] オクタン等のアミン類、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。

上記で得られたブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液、または、ブロック共重合体を炭化水素溶媒に溶解して得られた溶液を水素添加反応（以降水添反応と記す）により、ブタジエンブロックの二重結合の少なくとも70%以上を選択的に水添したブロック共重合体とすることが出来る。水添反応に際し、ブロック共重合体溶液の活性末端は、必要に応じて、重合停止剤により不活性化してもよいし、活性末端のままでおこなってもよい。

水添反応に使用される触媒としては、（1）担持型不均一触媒系と、（2）チーグラ型触媒、あるいはチタノセン化合物を用いる均一触媒が知られている。具体的な方法としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報に記された方法、好ましくは特公昭63-441号公報、および特公昭63-5401号公報に記された方法により、不活性溶媒中で水添触媒の存在化に水素を添加して水素添加ブロック共重合体の溶液を得ることができる。

このようにして得られた水素添加ブロック共重合体の溶液から、通常の方法で脱溶剤することにより、水素添加ブロック共重合体を得ることができる。必要に応じて、金属類を脱灰する工程を採用することができる。また、必要に応じて、反応停止剤、酸化防止剤、中和剤、界面活性剤等を用いてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することが出来る。添加剤の種類は、樹脂の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、タルク等の無機充填剤、有機繊維、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノー

ル系やリン系の酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、水素添加ブロック共重合体 (C) の 50 %
5 以上がスチレン系樹脂 (A) 相とプロピレン系樹脂 (B) 相の境界面に存在する
ような方法であれば、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。
例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2 軸スクリュウ押出機、
コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各
成分を溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。好ましくは、
10 スチレン系樹脂 (A) 相、プロピレン系樹脂 (B) 相および水素添加ブロック共
重合体 (C) が十分に熔融、混和され、水素添加ブロック共重合体 (C) がスチ
レン系樹脂 (A) 相とプロピレン系樹脂 (B) 相の界面に移動する条件である 1
80 °C 以上、好ましくは 200 °C 以上で、シアレート 100 s c c^{-1} 以上とな
る条件で混練されることが好ましい。また、好ましくは 2 軸スクリュウ押出機を
15 用いる方法である。また、これらの方法で一旦混練してマスターベレットを製造
し、それを用いて成形、必要により発泡成形することが好ましい。

以下、本発明を更に詳細に説明するための実施例を示すが、本発明の内容をこ
れらの実施例に限定するものではない。実施例に示された値は次の方法により測
定したものである。なお、実施例中、部および % は特に断らない限り重量基準で
20 ある。また、実施例中における各種の測定は、下記の方法に拠った。

(1) スチレン含有量 : 679 cm^{-1} のフェニル基の吸収を基に、赤外分析法に
より測定した。

(2) ポリブタジエンブロックの 1, 2 結合量 : 赤外分析法を用い、ハンプトン
法により算出した。

25 (3) 水素添加率 : 四塩化エチレンを溶媒に用い、 100 MHz 、 1 H-NMR
スペクトルから算出した。

(4) 重量平均分子量 : THF を溶媒に用い、 40°C におけるゲルパーミエーシ
ョンクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した。

(5) 引張伸び特性 : ASTM D 638 に準拠して、樹脂組成物の射出成形試

験片の引張破断点伸度を測定し指標とした。

(6) 剛性：ASTM D 790に準拠して、樹脂組成物の射出成形試験片の三点曲げ試験法によって曲げ弾性率を測定し指標とした。

5 (7) 耐熱性：ASTM D 1525に準拠して、樹脂組成物の射出成形試験片の荷重 1 kgf でのピカット軟化点を測定し指標とした。

(8) 耐油性：シート押出機で、樹脂組成物を 1 mm 厚みシートとし、高さ 2 cm × 縦 10 cm × 横 10 cm の容器に成形し、内面に合成椰子油を塗布した後、オーブンで 1 時間加熱した際の容器の内容積の変化率が 10 % 以上となる加熱温度を指標とした。

10 (9) 相分離構造：樹脂組成物の射出成形体から、成型時の樹脂の流れ方向に平行な面の超薄切片をウルトラミクロトームで切り出し、四酸化ルテニウムで染色し、透過型電子顕微鏡で 25000 倍における画像の観察から、スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の相分離構造を観察した。

15 (10) ブロック共重合体界面存在率（スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の境界面に存在する水素添加ブロック共重合体の全配合量に対する割合を以下の方法で測定、算出して指標とした。）：上記（9）相分離構造の透過型電子顕微鏡観察を行った画像を写真に撮る。この写真の画像解析により、スチレン系樹脂相もしくはプロピレン系樹脂相に存在する水素添加ブロック共重合体の面積を測定し、画像解析の対象とした全面積に対する比率（a）を
20 算出する。さらに、樹脂組成物の配合比率から算出した水素添加ブロック共重合体重量比率を（b）とすると、スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の境界面に存在する水素添加ブロック共重合体の割合（c）は、 $((b) - (a)) / (b) \times 100\%$ となり、この値を指標とした。

実施例 1～8 および比較例 1～4

25 攪拌機およびジャケット付き内容量 5 リットルのオートクレーブを 50 °C に保ちながら、予め精製したスチレン 250 g とシクロヘキサン 1250 g を供給した。次いでブチルリチウムのヘキサン溶液をブチルリチウム換算で 0.5 g 供給し、重合反応を開始させた。触媒を添加してから 1 時間後に、予め精製、乾燥したブタジエン 250 g とシクロヘキサン 1250 g を添加して 50 °C で重合し、

さらに1時間後、スチレン250gとシクロヘキサン1250gを添加し、1時間重合を行った。重合反応において、ポリブタジエンブロック部の1, 2結合量の調整剤として、テトラメチルエチレンジアミンを用いた。

- 得られたブロック共重合体溶液をシクロヘキサンで5重量%に希釈し、このブロック共重合体溶液に触媒としてオクテン酸ニッケルのヘキサン溶液をニッケルに換算して1.175g、およびトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液をトリエチルアルミニウムに換算して6.85g添加し、水素加圧下に50℃で約6時間反応した。得られた水素添加ブロック共重合体溶液を塩酸水溶液で3回洗浄した。このように水洗処理した水素添加共重合体溶液を過剰のメタノールを用いて水素添加共重合体を沈澱させ、沈殿物を減圧乾燥した。得られた水素添加ブロック共重合体(I)のスチレン含量は67%であり、ポリブタジエンブロックの1, 2結合量は41%であり、水添率は97%であった。

同様にして、表1に示す構造の水素添加ブロック共重合体(I)～(VII)を得た。

表1

水素添加ブロック共重合体の構造	I	II	III	IV	V	VI	VII
ブロック構造	X-Y-X	X-Y-X	X-Y-X	X-Y-X-Y	X-Y-X	X-Y-X	X-Y-X
スチレン含量	67%	70%	50%	67%	35%	68%	67%
ポリスチレンブロックXの分子量	15000	15000	16000	15000	10000	15400	15000
ポリブタジエンブロックYの1, 2結合量	40%	65%	40%	40%	41%	20%	40%
ポリブタジエンブロックYの分子量	15000	13000	32000	75000	37000	14500	15000
ポリブタジエンブロックYの水素添加率	97%	98%	97%	97%	96%	96%	20%

15

- このようにして得られた7種類の水素添加ブロック共重合体を、市販の耐衝撃性スチレン樹脂(HIPS/大日本インキ化学製:SR500)、スチレン樹脂(GPPS/A&Mスチレン(株)製:G9305)あるいはアクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂(ABS/旭化成工業(株)製:A4130)、およびブロックプロピレン樹脂(b-PP/チッソ(株)製:K7019)と、表2、表3に示す組成比率で配合し、スーパーミキサーで約10分間混合した後、

20

30mm径2軸スクリー押出機を用いて210～230℃で熔融混練し、ペレット状の組成物を得た。このペレット状組成物について各種測定を行った。組成比率および測定結果を表2、表3に示す。

表2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
水素添加ブロック 共重合体の構造	I	I	I	I	II	III	IV	I
水素添加ブロック 共重合体(部数)	6	15	6	10	6	6	6	15
HIPS(重量%)	70	70	50		70	70	70	
GPPS(重量%)				70				
ABS(重量%)								70
b-PP(重量%)	30	30	50	30	30	30	30	30
破断伸び(%)	120	180	300	100	240	100	130	100
熱変形温度(℃)	107	107	112	107	109	106	107	105
曲げ弾性率(kgf /cm ²)	17800	16400	15600	22000	17200	16600	17300	15400
耐油性(℃)	105	103	115	105	109	102	108	110
相分離構造	相互侵 入	相互侵 入	相互侵 入	相互侵 入	相互侵 入	相互侵 入	相互侵 入	相互侵 入
ブロック共重合 体境界面存在 率(%)	85	70	95	83	90	70	87	67

5

表3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
水素添加ブロック共重合体の構造	—	V	VI	VII
水素添加ブロック共重合体(部数)	0	6	6	6
HIPS(重量%)	70	70	70	70
b-PP(重量%)	30	30	30	30
破断伸び(%)	3	15	30	21
熱変形温度(℃)	106	106	107	108
曲げ弾性率(kgf/cm ²)	19000	15800	16500	14000
耐油性(℃)	70	81	86	83
相分離構造	海島	相互侵入	相互侵入	相互侵入
ブロック共重合体境界面存在率 (%)	—	30	45	40

また、実施例1及び比較例2の熱可塑性樹脂組成物を透過型電子顕微鏡で観察した相分離構造をそれぞれ図1及び図2に示す。図2では、プロピレン樹脂相B

(染色されていない、明るい相)に水素添加ブロック共重合体が多数分散しており、スチレン樹脂相A(染色された、暗い相)とプロピレン樹脂相の境界に水素添加ブロック共重合体Cが、ほとんど存在しない。

5 本発明によるすべての実施例は、すべての項目において満足する結果を示している。

一方、比較例1で、水添ブロック共重合体を使用しない場合は、引張伸び特性に劣り、耐油性も不十分となる。比較例2では、水素添加ブロック共重合体のスチレン含量が過小であるために、水素添加ブロック共重合体はプロピレン樹脂との親和性が過剰となり、プロピレン樹脂相での存在比率が上がり、スチレン樹脂相とプロピレン樹脂相の境界面の接着力を補強する水素添加ブロック共重合体量が不十分となるため、引張伸び特性、耐油性に劣る。比較例3では、水素添加ブロック共重合体のポリブタジエンブロックの1, 2結合量が過小であり、プロピレン樹脂との親和性が低下するために、水素添加ブロック共重合体のスチレン樹脂相での存在比率が上がり、境界面の接着力が不十分となるため、引張伸び特性、
10 耐油性に劣る。比較例4では、水素添加ブロック共重合体の水素添加率が過少となり、プロピレン樹脂との親和性が低下するために、境界面に存在する水素添加ブロック共重合体が不十分となり、引張伸び特性、耐油性が劣る。

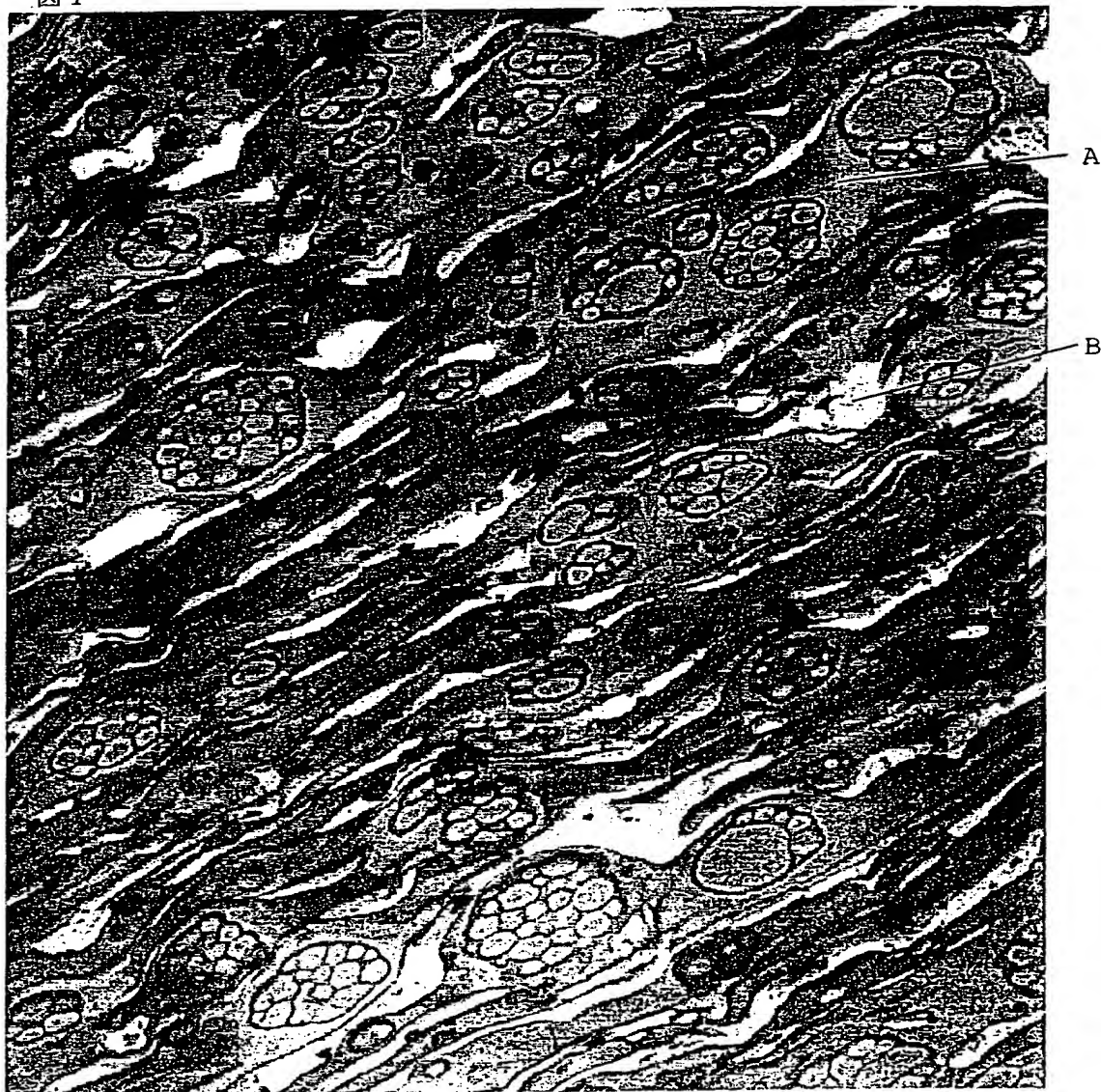
産業上の利用可能性

20 本発明で使用される水素添加ブロック共重合体(C)は、スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の界面に存在し、界面を補強し、この結果として耐熱性、耐油性に優れ、従来にない引張伸び特性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) スチレン系樹脂、(B) プロピレン系樹脂、及び (C) 2 個以上のポリ
スチレンブロック X と 1 個以上のポリブタジエンブロック Y からなり、ポリ
5 ブタジエンブロック Y のポリブタジエンの二重結合の 70% 以上が水素添加された
水素添加ブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物であって、水素添加ブ
ロック共重合体 (C) のスチレン含有量が 40~80 重量% であり、ポリブタジ
エンブロック Y の 1, 2 結合量が 30~80 重量% であり、さらに成分 (A) と成
10 分 (B) の組成比が 95 : 5~5 : 95 の重量比であり、しかも成分 (A) 及び
成分 (B) 100 重量部に対して成分 (C) の含有量が 2~30 重量部であり、
成分 (C) の 50% 以上が成分 (A) 相と成分 (B) 相の境界面に存在する熱可
塑性樹脂組成物。
2. 成分 (C) のポリスチレンブロック X の分子量が 5000~50000、ポ
リブタジエンブロック Y の分子量が 5000~70000 である請求項 1 に記載
15 の熱可塑性樹脂組成物。
3. 成分 (A) と成分 (B) の組成比が 80 : 20~40 : 60 の重量比である
請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。
4. 成分 (A) と成分 (B) の組成比が 80 : 20~40 : 60 の重量比である
請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 20 5. 成分 (C) が X-Y-X 構造を有するトリブロック共重合体である請求項 1
に記載の熱可塑性樹脂組成物。
6. 成分 (C) のスチレン含有量が 50 重量% を越え 80 重量% 以下である請求
項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。
7. 成分 (C) が X-Y-X-Y 構造または Y-X-Y-X-Y 構造を有するブ
25 ロック共重合体である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。
8. 成分 (C) のポリブタジエンブロック Y の 1, 2 結合量が 30 重量% 以上、
60 重量% 未満であり、成分 (C) のスチレン含有量が 50 重量% を越え 80 重
量% 以下であるブロック共重合体である請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

図 1





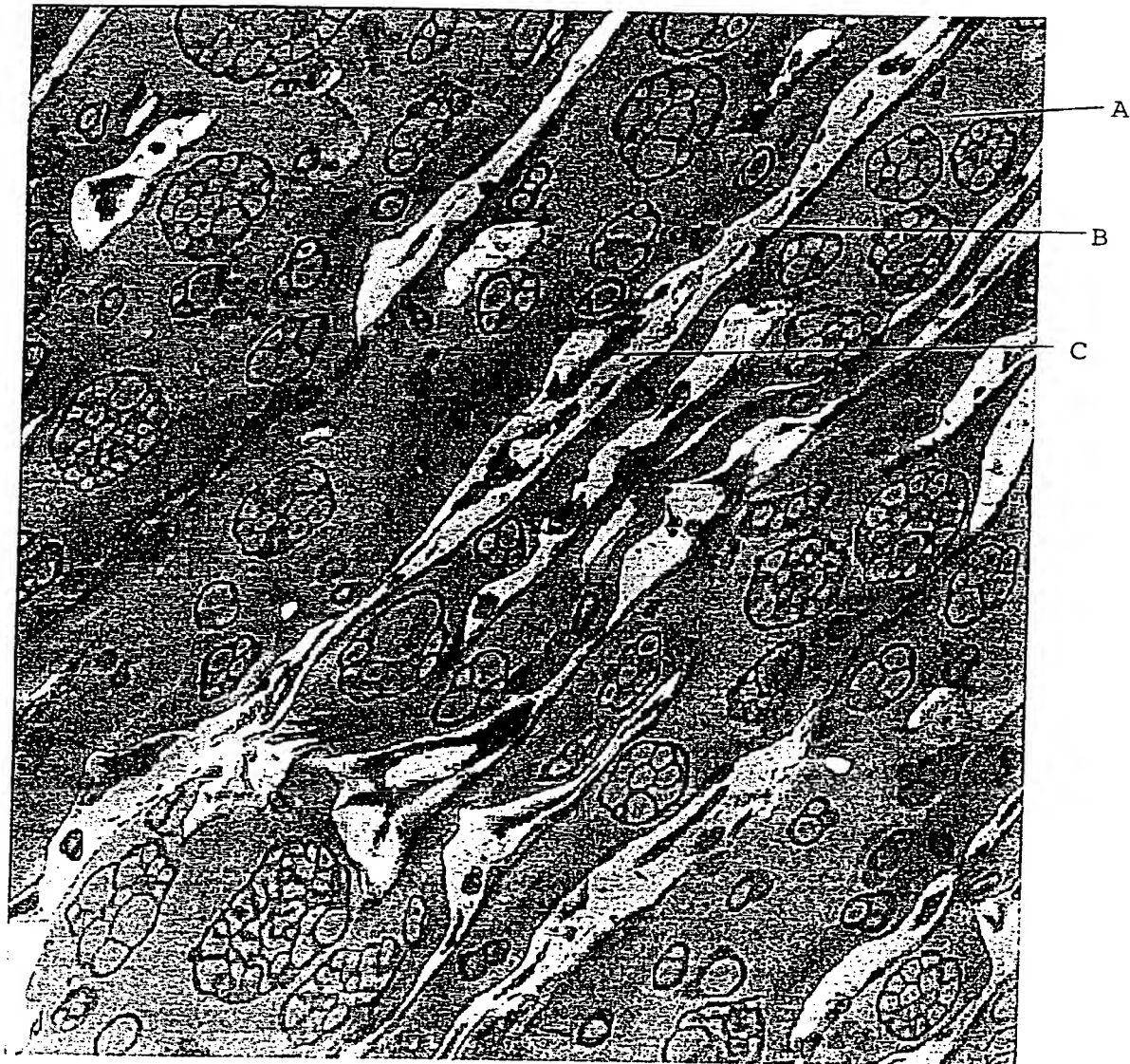
0

1

2

3

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L 25/04, C08L 23/10, C08L 53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L 1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-45140, A (TONEN CORPORATION), 14 February, 1992 (14.02.92), Claims; page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper right column, line 18 (Family: none)	1-8
X	JP, 6-192502, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 1994 (12.07.94),	1-6, 8
Y	Claims; Column 3, lines 13 to 21 (Family: none)	7
Y	GB, 2003891, A (GENERAL ELECTRIC COMPANY), 21 May, 1979 (21.05.79), Claims & JP, 54-53159, A & DE, 2839357, A & FR, 2403361, A	7
A	EP, 4685, A2 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH), 17 October, 1979 (17.10.79), Claims; page 5, lines 4 to 35 & JP, 62-12812, B2 & US, 4188432, A	1-8
A	WO, 93/13168, A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 08 July, 1993 (08.07.93),	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 09 May, 2000 (09.05.00)

 Date of mailing of the international search report
 23 May, 2000 (23.05.00)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01742

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>Claims; page 8, line 34 to page 9, line 15 & JP, 7-502556, A & EP, 617719, A1 & US, 5334657, A</p>	